

CRISTIANE MANFÉ PAGLIOSA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO DE ERVAIS E FOLHAS “*IN
NATURA*” DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**

FLORIANÓPOLIS

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

Cristiane Manfé Pagliosa

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO DE ERVAIS E FOLHAS “*IN*
NATURA” DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do Grau de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Dra. Renata D. Mello Castanho Amboni

Florianópolis

2009

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO DE ERVAIS E FOLHAS “*IN NATURA*” DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

Por

Cristiane Manfé Pagliosa

Dissertação aprovada como requisito final para a obtenção do título de Mestre no programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, pela comissão formada por:

Presidente: _____

Prof^a Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni (UFSC)

Membro: _____

Prof. Dr. Marcelo Maraschin (UFSC)

Membro: _____

Prof^a Dra. Edna Regina Amante (UFSC)

Membro: _____

Prof^a Dra. Elane Schwinden Prudêncio (UFSC)

Coordenadora: _____

Prof^a. Dra. Renata Dias de Mello Castanho (UFSC)

Florianópolis, maio de 2009.

Com muito amor:

*Ao meu marido Mauro;
Aos meus pais Ivo e Ermita;
Ao meu irmão Marcos.*

Agradeço por serem parte da minha vida!

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos aos que contribuíram para a realização deste trabalho,

A Deus, Senhor da vida, por capacitar e abençoar a minha caminhada e a de todos os que me cercam;

À professora Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni, minha orientadora, pela oportunidade concedida, aprendizado e confiança;

À professora Dra. Edna Regina Amante, pessoa que me ensinou os primeiros passos do mundo da pesquisa, obrigada pelo seu apoio em todos os momentos;

Aos casais amigos, Emilaura e Fernando e Gislaine e Marlon, por estarem sempre por perto;

Aos ervateiros de Catanduvas, SC, à Jozeane Caldartt e Anselmo Zanelatto, por acreditarem neste trabalho, pela visita de campo e auxílio na seleção das amostras;

A todos os colegas e amigos de sala de aula, em especial à amiga de longa data, Jane Parisenti; à companheira de viagens Karina Cardoso Tramonte e à Aureanna Nairne Negrão e Carlise Beddin Fritzen-Freire pela amizade formada e companheirismo;

À Manoela Alano Vieira, Rossana Podestá, Ana Lúcia Zeni, e Karina Nunes de Simas, por todos os momentos compartilhados, amizade, incentivo, parceria; diversão e estudos;

À equipe do Laboratório de Frutas e Hortaliças e profa. Dra. Elane Schwinden Prudêncio e equipe do Laboratório de Leite e Derivados da UFSC, por tudo, meu muito obrigada;

Ao professor Dr. Marcelo Maraschin, do Departamento de Fitotecnia da UFSC, pelo auxílio sempre presente e aprendizado. Obrigada pela disposição;

Ao professor Dr. Maurício Sedrez dos Reis, do Departamento de Fitotecnia da UFSC, por contribuir para o delineamento experimental e pelas aulas de estatística;

Ao professor Dr. Ricardo Andrade Rebelo, do Departamento de Química da FURB de Blumenau e ao químico Ismael Raitz pela parceria, dedicação e tempo direcionado para viabilizar as análises de óleos essenciais;

Aos professores do Departamento de Botânica, Dr. João de Deus Medeiros e Dra. Ana Cláudia Rodrigues por todo o apoio às análises de microscopia e conhecimento passado;

À Dra. Roseane Costa Beber por contribuir para as análises de fibras alimentares;

À professora Dra. Carmen L.O. Petkowicz, do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR por todo o apoio para as análises de caracterização das fibras;

À professora Dra. Alícia de Francisco por contribuir para as análises de microscopia de fluorescência;

À Companhia Integrada de Desenvolvimento de Santa Catarina (CIDASC), especialmente aos funcionários Clóvis de Bem e Clóvis Pires, pelo auxílio e disponibilidade no desenvolvimento das análises de minerais;

Ao Serviço Nacional de Aprendizado Industrial de Santa Catarina, SENAI de Chapecó, e ao técnico Rafael André da Silva, por contribuir para a conclusão das análises de metilxantinas e taninos condensados;

Ao Ismael Ivan Rockenbach, Eliseu Rodrigues e Luciano Valdemiro Gonzaga, pelo apoio e prestatividade, muito obrigada;

Ao programa de pós-graduação e professores, pelas aulas e oportunidade para adquirir novos conhecimentos;

Ao Sérgio Souza e Maria Inêz Nova Azevedo, pelo apoio burocrático;

Ao Seu Bento, Dona Maria e Carlos, sempre prestativos;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no auxílio bolsa;

Ao projeto FINEP/SEBRAE (projeto Ervanova), pelo apoio financeiro para a concretização desta pesquisa;

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 Área de ocorrência natural da erva-mate.	22
Figura 2 Tipos climáticos de Köppen para região de ocorrência natural da erva-mate.	22
Figura 3 Ramos da erva-mate descartados no campo durante a poda de colheita.	26
Figura 4 Ramos da erva-mate aproveitados, “ramúsculos”, e ramo descartado pela indústria.	26
Figura 5 Fluxograma das principais etapas envolvidas no processamento da erva-mate.	28
Figura 6 Talos (palitos) provenientes dos ramúsculos encontrados em determinados produtos comerciais à base de erva-mate.	30
Figura 7 Estrutura molecular: 1 - cafeína; 2 – teobromina; 3 – teofilina.	37
Figura 8 Estrutura química de derivados do ácido hidroxibenzoico.	39
Figura 9 Estrutura química de derivados do ácido hidroxicinâmico.	39
Figura 10 Exemplo de compostos fenilpropanoides.	41
Figura 11 Exemplo de hidrocarbonetos terpênicos.	42

CAPÍTULO 2

Figura 1 Sistema de cultivo adensado em área de sub-bosque de floresta de araucárias, Catanduvas – SC, agosto de 2007.	64
Figura 2 Ramos (A) e casca (B) dos ramos de erva-mate.	65
Figura 3 Cascas (A) e folhas (B) de erva-mate secas e trituradas.	65
Figura 4 Extrator Clevenger modificado utilizado para a extração do óleo essencial da casca e folha da erva-mate por hidrodestilação	69
Figuras 5-7 Micrografias óticas de seções transversais da casca do caule ($\varnothing > 10$ mm) de <i>Ilex paraguariensis</i> A. St. Hil. 5. Vista geral, casca corada com safranina seguido de astra blue. Observam-se periderme, córtex parenquimático, faixa de esclerênquima, floema secundário, câmbio vascular e xilema secundário. Escala: 100µm. 6. Detalhe da periderme, destacando o súber corado com safranina evidenciando a suberina, felogênio e feloderme. Escala: 20 µm. 7. Célula pétrea, corada com verde malaquita indicando presença de lignina, localizada entre as células do parênquima cortical. Observa-se a parede da célula pétrea bem espessada e lúmen reduzido. Escala: 20 µm.	73

Figuras 8-10 Micrografias de fluorescência da casa do caule ($\varnothing > 10$ mm) de *Ilex* 74
paraguariensis A. St. Hil. **8-9.** Fluorescência primária. **8.** Secção longitudinal. **9.** Secção transversal. Sugere presença de compostos fenólicos nas células do súber e esclerênquima. **10.** Secção transversal corada com laranja de acridina. Cor verde indica presença de lignina nas células do súber e esclerênquima, e cor vermelha indica presença de substâncias pécnicas nas células do floema e câmbio vascular.

CAPÍTULO 3

Figura 1 Cromatograma dos padrões de metilxantina (A); casca de erva-mate (B) e folha 112
de erva-mate (C). Detecção a 280 nm. Identificação dos picos: 1 teofilina (3,5 min.); 2, teobromina (4,1 min.); 3 cafeína (6,0 min.), em CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1

Quadro 1 Aplicações industriais e uso alternativo da erva-mate.

31

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 Produção de erva-mate cancheada (toneladas) no Brasil e nos principais estados produtores, no período de 2003 a 2007. 21

CAPÍTULO 2

Tabela 1 Composição química da casca e folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base seca). 76

Tabela 2 Composição monossacarídica* (mol %) da casca e folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base seca). 79

Tabela 3 Conteúdo de polifenóis totais (g/100 g em equivalentes de ácido gálico) e taninos condensados (g/100g em equivalentes de catequina) da casca e da folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base seca). 81

Tabela 4 Composição percentual do óleo essencial da casca e da folha da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. 83

CAPÍTULO 3

Tabela 1 Teor de polifenóis totais (g/100 g em equivalente de ácido gálico) e atividade antioxidante ($\mu\text{Mol/g}$ em equivalente de Trolox) em casca e folha “*in natura*” de erva-mate entre diferentes extratos. 105

Tabela 2 Compostos fenólicos da casca e da folha “*in natura*” da erva-mate em extrato aquoso (mg/100 g). 108

Tabela 3 Compostos fenólicos da casca e da folha “*in natura*” de erva-mate em extrato metanólico (mg/100 g). 108

Tabela 4 Conteúdo (mg/100 mg) de cafeína, teobromina e teofilina em casca e folha “*in natura*” de erva-mate. 111

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1 Erva-Mate	20
1.2 Distribuição geográfica e importância sócioeconômica da erva-mate	21
1.3 Tipos de cultivo e poda de colheita da erva-mate	25
1.4 Processamento da erva-mate	27
1.5 Produtos a base de erva-mate	30
1.6 Composição química da erva-mate	32
1.7 Metabólitos secundários	36
1.8 Propriedades biológicas da erva-mate	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
CAPÍTULO 2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE (<i>Ilex paraguariensis</i> A. St. Hil.)	60
RESUMO	61
ABSTRACT	62
1 INTRODUÇÃO	63
2 MATERIAL E MÉTODOS	64
2.1 Material	64
2.2 Preparo das amostras	64
2.3. Rendimento dos resíduos da colheita da erva-mate	65
2.4 Caracterização morfológica da casca da erva-mate	66
2.5 Composição química da casca e folha da erva-mate	66
2.5.1 Determinação de lignina, açúcar total e ácido urônico	67
2.5.2 Composição monossacarídica	67
2.5.3 Determinação de polifenóis totais e taninos condensados	67

2.5.4 <i>Determinação de óleos essenciais</i>	68
2.5.4.1 <i>Identificação dos compostos voláteis</i>	69
2.6 Análise estatística	70
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.1 Análise morfológica da casca da erva-mate	71
3.2 Rendimento e composição química	75
3.3 Composição monossacarídica	79
3.4 Conteúdo de polifenóis totais e taninos condensados	81
3.5 Óleos essenciais	82
4 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
 CAPÍTULO 3 METILXANTINAS, COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE (<i>Ilex paraguariensis</i> A. St. Hil.)	 96
 RESUMO	 97
ABSTRACT	98
1 INTRODUÇÃO	99
2 MATERIAL E MÉTODOS	101
2.1 Material	101
2.2 Preparo das amostras	101
2.3 Preparo dos extratos	101
2.4 Teor de polifenóis totais e atividade antioxidante	102
2.5 Identificação e quantificação dos compostos fenólicos	103
2.6 Identificação e quantificação dos compostos metilxantínicos	103
2.7 Análise estatística	104
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
3.1 Teor de polifenóis totais e atividade antioxidante	105
3.2 Composição fenólica	107
3.3 Composição de metilxantinas	111
4 CONCLUSÃO	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
APÊNDICES	124
APÊNDICE A Perfil cromatográfico do óleo essencial da casca e da folha da erva-mate, em CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).	125
ANEXOS	128
ANEXO A Parte do capítulo 2 apresentado na forma de apresentação oral e de resumo no XIV Congreso Latinoamericano de Nutricionistas Dietistas – Un Compromiso Del Nutricionista Latinoamericano, Viña del Mar, Chile, outubro de 2008.	129
ANEXO B Parte do capítulo 2 apresentado na forma de resumo no III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina, abril de 2009.	132
ANEXO C Parte do capítulo 2 apresentado na forma de resumo no III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina, abril de 2009.	134
ANEXO D Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no I Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais – SBAF, São Paulo – SP, junho de 2008.	136
ANEXO E Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no 1º Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud, Montevideo, Uruguai, outubro de 2008.	140
ANEXO F Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no COLACRO, XII Congreso Latino Americano de Cromatografía e Técnicas Relacionadas – Instituto Internacional de Cromatografía, Florianópolis – SC, outubro de 2008.	143

*"Todo saber é vão, exceto quando há trabalho.
E todo trabalho é vazio, exceto quando há amor.
E quando trabalhais com amor, vós vos unis a vós
próprios e uns aos outros, e a Deus."
(Gibran Khalil Gibran)*

PAGLIOSA, Cristiane Manfê. **Caracterização química do resíduo de ervais e folhas “in natura” de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

RESUMO

A seleção de matéria-prima para as indústrias de erva-mate contribui para a geração de resíduos sólidos, dentre eles, ramos de diâmetro (\varnothing) maior que 10 mm da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Este trabalho teve como objetivo investigar a microestrutura da casca dos ramos descartados no campo da árvore erva-mate e avaliar as suas propriedades químicas, comparando com as das folhas de erva-mate “in natura” do município de Catanduvas, SC, Brasil. A microestrutura da casca foi investigada utilizando microscopia ótica e de fluorescência. As cascas e as folhas “in natura” de árvores de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., plantadas em erval adensado em área de sub-bosque de floresta de araucárias, foram avaliadas quanto ao teor dos constituintes químicos proteína, lipídios, resíduo mineral fixo, minerais, açúcar total, fibras alimentares solúveis e insolúveis, lignina e ácido urônico; composição monossacarídica; taninos condensados; óleos essenciais; metilxantinas; além de polifenóis totais, composição fenólica e atividade antioxidante pelo método 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), em extratos aquosos e metanólicos. As análises de microscopia possibilitaram conhecer as estruturas que compõem a casca, resíduo, e a localização de parte dos seus constituintes químicos. A casca de erva-mate apresentou, comparado à folha “in natura”, concentração superior de fibras alimentares e minerais, com destaque para o zinco, cobre, ferro, manganês e o cálcio. Apenas proteína, lipídeo, potássio e taninos condensados foram identificados em maior concentração na folha. Os açúcares neutros (monossacarídeos) em maiores proporções nos tecidos em estudo foram glucose, xilose e arabinose, indicando a presença de celulose e xilanas na casca e folha. A identificação de ácido urônico, ramnose, arabinose e galactose nas amostras, revela a existência de pectina e confirma a sua identificação na micrografia de fluorescência da casca. A composição de óleos essenciais entre as amostras apresentou ampla variação, sendo que apenas cinco constituintes dos dezoito identificados foram comuns à folha e casca da *Ilex paraguariensis*; tendo a casca se diferenciado pela elevada concentração de ésteres. Metilxantinas, cafeína (0,61 – 0,82 mg/100 mg), teobromina (0,30 – 0,56 mg/100 mg) e teofilina (0,13 – 0,09 mg/100 mg) foram encontradas nas amostras em concentrações consideráveis, revelando ser também, a casca, fonte dessa classe de compostos. Extratos metanólicos e aquosos revelaram elevado teor de polifenóis totais e atividade antioxidante na casca, significativamente superior ($p < 0,05$) à folha “in natura”. Nas amostras, o ácido clorogênico e o ácido 4,5 dicafeoilquínico foram os que se destacaram; tendo estes sido encontrados em quantidades superiores na casca, em extrato metanólico. Neste resíduo também foi constatada a presença de ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico e ácido siríngico, não detectados no tecido foliar da *Ilex paraguariensis*. Os dados sobre a composição química da casca dos ramos de erva-mate apresentados neste trabalho contribuem para, em futuros estudos, detectar a sua funcionalidade para a saúde humana e aplicações industriais.

Palavras-chaves: resíduo, *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., caracterização química, microscopia.

PAGLIOSA, Cristiane Manf . **Chemical characterization of residue from erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) harvesting and “in natura” leaves.** Dissertation (Master’s in Food Science) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

ABSTRACT

The selection of raw materials for erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) processing plants contributes to the generation of solid residues, among them branches with a diameter (\varnothing) greater than 10 mm and the bark of these branches. The objective of this study was to evaluate the microstructure of branch bark from the erva-mate tree ($\varnothing > 10$ mm) and assess its chemical properties. Erva-mate leaves “in natura” were also analyzed for comparison purposes. The microstructure of the bark was evaluated utilizing optical microscopy and fluorescence microscopy. The bark and the leaves “in natura” from the *I. paraguariensis* A. St. Hil. tree, cultivated in an agroforestry system along with *Araucaria angustifolia* pines, were dried and ground and the following chemical components were determined: protein, lipid, ash, mineral contents, total sugar, soluble and insoluble dietary fiber, lignin, and uronic acid; composição monossacarídica; condensed tannins; essential oils; and methylxanthines, as well as total polyphenols, phenolic composition and antioxidant activity using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH) method, in methanol and aqueous extracts. Microscopy analysis was used to determine the structures that make up the bark (residue) and the location of some of the chemical constituents. In comparison to the leaf “in natura”, the erva-mate bark had a higher concentration of dietary fiber (soluble and insoluble) and minerals, particularly zinc, copper, iron, manganese and calcium. Only protein, lipids, potassium, and condensed tannins were identified in greater concentration in the leaf. The neutral sugars (monosaccharides) in highest proportions in the tissues under study were glucose, xylose, and arabinose, indicating the presence of cellulose and xylan in the bark and leaves. The identification of uronic acid, rhamnose, arabinose and, galactose in the samples under study reveals the presence of pectin and confirms its identification in the fluorescence micrograph of the bark. The composition of essential oils from the samples showed wide variations and only five of the nineteen constituents identified were common to the leaf and bark of *I. paraguariensis*. The bark could be differentiated by the high concentration of esters. Methylxanthines, caffeine (0,61 – 0,82 mg/100 mg), theobromine (0,30 – 0,56 mg/100 mg) and theophylline (0,13 – 0,09 mg/100 mg) were found in considerable concentrations in the bark samples. This shows that the bark is also a potential source of these compounds. High values were obtained for the antioxidant activity and total polyphenols of the bark in both the aqueous and methanolic extracts, and lower values were found in the leaf. Most notable of these were chlorogenic acid and 4, 5 dicaffeoylquinic acid. However, values for these phenolic acids were significantly higher in the methanolic bark extract. This residue also contained ferulic, *p*-coumaric and syringic acids, which were not detected in the leaf. This research provides data on the chemical composition of the erva-mate branch bark ($\varnothing > 10$ mm), and through future research will contribute to determining its functionality with a view to human health and industrial applications.

Keywords: residue, *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., chemical characterization, microscopy

INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) é uma planta arbórea encontrada naturalmente no Paraguai, no Brasil e na Argentina, países da América do Sul, considerados como os únicos produtores mundiais de erva-mate (RESENDE et al., 2000). No Brasil, está distribuída entre os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul e em pequenas áreas nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE, 2000).

A sua exploração, assim como de outros vegetais que pertencem ao grupo dos produtos não madeireiros de extrativismo vegetal (açaí, amêndoas de babaçú e castanha-do-Pará) revelam que as florestas proporcionam outras riquezas de produtos e benefícios além da madeira (SANTOS et al., 2003). Na economia nacional a erva-mate apresenta expressiva participação, com destaque para os estados do sul do país, considerados os principais produtores e consumidores (RESENDE et al., 2000; DA CROCE, 2002; VIDOR et al., 2002). Também ocupa relevante importância social, uma vez que é comercializada por pequenos agricultores e contribui para a fixação do homem ao campo (VIDOR et al., 2002).

Amplamente conhecida e utilizada pelos habitantes das regiões onde ocorre, a erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) tem se destacado pelo seu consumo na forma de bebidas como o chimarrão, o chá mate e o tererê. O principal consumo está na forma de chimarrão (RÜCKER; MACCARI JÚNIOR; ROCHA JÚNIOR, 2003), que consiste na infusão da erva em água quente servida em cuia e sugada através de uma bomba metálica. As folhas são a base para o desenvolvimento destas bebidas, estando também presentes, pequenos ramos da planta com diâmetro (\varnothing) menor que 10 mm. Durante a coleta destas matérias-primas são descartados no solo aproximadamente 5 toneladas por hectare de resíduos sólidos, constituídos de ramos de erva-mate de maior diâmetro. Aliado a este fato, Medrado e Mosele (2004) alertam que as indústrias vêm exigindo matéria-prima com ramos cada vez mais finos e chega-se, em alguns casos, ao uso da folha pura, tendo desta forma, a presença no campo de quantidades ainda maiores de partes da planta que não são exploradas pelas indústrias de erva-mate.

Grande parte das pesquisas sobre erva-mate relacionadas com a caracterização química, desenvolvimento de alimentos à base de erva-mate e efeitos sobre a saúde ocorrem com o produto final - erva-mate para chimarrão, erva-mate para tererê, chá-

mate, com as folhas pré-processadas (folhas cancheada) ou com as folhas frescas (GOLDENBERG, 2002; RAMIREZ-MARES; CHANDRA; MEJIA, 2004; LUNCEFORD; GUGLIUCCI, 2005; MEJIA et al., 2005; BARBOZA, 2006; BASTOS et al., 2006a; MATSUBARA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; MACHADO et al., 2007; COELHO et al., 2007; DELADINO et al., 2008). Escassas são as pesquisas sobre a composição química dos resíduos descartados no campo durante a colheita, como os ramos e as cascas desses ramos. Resíduos agroindustriais que correspondem a uma considerável parte da planta, que podem conter substâncias benéficas à saúde, rentáveis para a formulação de novos produtos e para a economia regional.

Diversas pesquisas têm mostrado que a minimização e o aproveitamento de resíduos na indústria de alimentos pode ser uma alternativa interessante, com a obtenção de fontes promissoras de compostos bioativos. Como exemplos podem ser citados estudos com os resíduos provenientes da produção de vinho (ROCKENBACH et al., 2007); do óleo de sementes de uva (MAIER et al., 2009); pedúnculo floral e limbo da bananeira (OLIVEIRA et al., 2007); bagaço da cana-de-açúcar (AL ARNI; ZILLI; CONVERTI, 2007); bainha foliar da palmeira-real, descartada durante o processamento do palmito (SIMAS, 2008) e o pó de erva-mate, gerado no final do processamento da planta (VIEIRA et al., 2008).

Muitos dos componentes presentes nos produtos formulados principalmente pela folha de erva-mate e na própria folha “*in natura*”, são constituintes que contribuem para as suas propriedades benéficas à saúde (GUGLIUCCI; STAHL, 1995; GUGLIUCCI, 1996; GORZALCZANY et al., 2001; SCHINELLA; FANTINELLI; MOSCA, 2005; BASTOS et al., 2006a; MENDES; CARLINI, 2007) e viabilizam diversas aplicações, tanto na área de alimentos como na área química (bebidas, estabilizantes, medicamentos, cosméticos) (MAZUCHOWSKI; RÜCKER, 1997; ROCHA JÚNIOR, 2001; MEDRADO; MOSELE, 2004). Deste modo, diante da composição química da folha de erva-mate, rica em constituintes bioativos, e da escassez de estudos com os resíduos de erva-mate descartados durante a colheita, o presente trabalho objetiva investigar a microestrutura da casca dos ramos de *Ilex paraguariensis* ($\varnothing > 10$ mm); analisar as suas propriedades químicas; bem como das folhas de erva-mate “*in natura*”.

Os resultados desta pesquisa pretendem servir de base para o desenvolvimento de trabalhos futuros, direcionados a aplicação e desenvolvimento de produtos com a casca de ramos de *Ilex paraguariensis* ($\varnothing > 10$ mm), agregando valor a este resíduo.

Este trabalho será apresentado na forma de artigos, divididos nos seguintes capítulos:

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica.

Capítulo 2 – Caracterização química e microestrutural da casca do resíduo da colheita da erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.).

Capítulo 3 – Metilxantinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca do resíduo da colheita da erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Erva-Mate

A erva-mate é uma planta arbórea, umbrófila, da família Aquifoliaceae e gênero *Ilex* (MAZUCHOWSKI, 1991; RESENDE et al., 2000). Dentro da família Aquifoliaceae, entre as diferentes espécies que a engloba, só do gênero *Ilex* existem cerca de 550 a 600 espécies (KARAS, 1982; MAZUCHOWSKI, 1991), sendo que a maior parte é de origem asiática (ALIKARIDIS, 1987). No Brasil, de acordo com Gilbert (1995), existem 68 espécies pertencentes a esse gênero, sendo a espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. considerada a ideal para a exploração comercial (FILIP et al., 2000).

O nome científico da planta erva-mate, *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., foi atribuído pelo botânico francês Auguste de Saint-Hilaire, durante viagens pelo sul do Brasil entre 1816-1822, onde estudou diversas plantas, entre elas a “árvore-do-mate”, planta que seria usada, na época, para a elaboração da “erva do Paraguai” ou “mate” (MAZUCHOWSKI, 1991; SANT-HILARIE, 1995; MOLINA; MOLINA, 2004). Entretanto, nos dias de hoje, erva-mate é a denominação popular utilizada tanto para a planta como para o produto, constituído exclusivamente pelas folhas e talos da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Esse produto é obtido por processo de secagem e fragmentação, destinado principalmente ao preparo de bebidas tradicionais, como o chimarrão ou tererê (BRASIL, 2005; MACCARI JUNIOR, 2005).

A origem etimológica da erva-mate provém de “mate”, que na língua indígena significa porongo, cabaça ou cuia, recipiente feito do fruto maduro da cucurbitácea *Legenaria vulgaris*, ou seja, a bebida recebia o nome do recipiente que a continha. Os índios guaranis, maiores consumidores da bebida, a denominavam *caiguá*, nome que corresponde a caá (erva), i (água) e guá (recipiente), deste modo, recipiente para água da erva (MAZUCHOWSKI, 1991; MOLINA; MOLINA, 2004). Sendo assim, a palavra erva-mate tem origem histórica e não corresponde às características da planta, uma vez que apresenta caules lenhosos e difere das ervas, que são caracterizadas por serem plantas arbustivas não lenhosas (MACCARI JUNIOR, 2005).

A árvore de erva-mate pode apresentar altura de até 15 metros (BRAGAGNOLO, 1980; MAZUCHOWSKI, 1991). No entanto, ao considerar sistemas agrícolas atuais com adensamentos e podas regulares pode atingir em torno de 2 metros

(VALDUGA, 2002). O tronco da erva-mate é cilíndrico, reto ou pouco tortuoso, a copa é baixa e com folhagem verde escura (FERREIRA FILHO, 1957). Os ramos são cilíndricos ou subcilíndricos, cinzentos com 20 a 25 mm de diâmetro, podendo alcançar até 50 mm. As suas folhas mostram-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice, medem de 8 a 10 cm de comprimento por 4 a 5 cm de largura; suas bordas apresentam pequenos dentes, visíveis principalmente na metade do limbo para a extremidade (BRAGAGNOLO, 1980; MAZUCHOWSKI, 1991). Estas folhas apresentam pecíolos de 9 a 16 mm de comprimento e 0,8 a 1,5 mm de diâmetro (MATTOS, 1985).

1.2 Distribuição geográfica e importância sócioeconômica da erva-mate

O cultivo da erva-mate é realizado por pequenos produtores rurais ou pelas próprias indústrias ervateiras (RESENDE et al., 2000), aparecendo como uma das espécies arbóreas naturais de maior importância econômica nas regiões em que ocorre (VIDOR et al., 2002). O seu valor sócioeconômico está atribuído ao fato de ser uma das espécies que sofre pouco com as oscilações climáticas, quando comparada aos cultivos agrícolas em geral, apresentando, portanto, grande relevância para a fixação do homem ao campo (VIDOR et al., 2002).

A área de dispersão natural da erva-mate abrange aproximadamente 540.000 km², compreendendo às regiões tropicais e subtropicais do Brasil, Argentina e Paraguai. Situada entre as latitudes de 21° e 30° sul e longitudes de 48° e 56° oeste, com altitudes variáveis entre 200 e 1200 metros, podendo ocorrer, em pontos isolados, fora destes limites (OLIVEIRA; ROTTA, 1985) (Figura 1).



Figura 1 Área de ocorrência natural da erva-mate

Fonte: Resende et al. (2000).

Segundo a classificação de Köppen (Figura 2), seu desenvolvimento predomina nos tipos climáticos Cfb, clima pluvial temperado com chuvas regulares ao longo do ano e temperaturas médias nos anos mais quentes inferior a 22°C , seguido pelo Cfa, clima pluvial temperado com chuvas regulares ao longo do ano e temperaturas médias nos anos mais quentes superior a 22°C . A espécie é encontrada também nos tipos climáticos Cwa, temperado ou subtropical com período seco no inverno e Aw, tropical com período seco no inverno (OLIVEIRA; ROTTA, 1985; MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE; FLOSS, 1999).

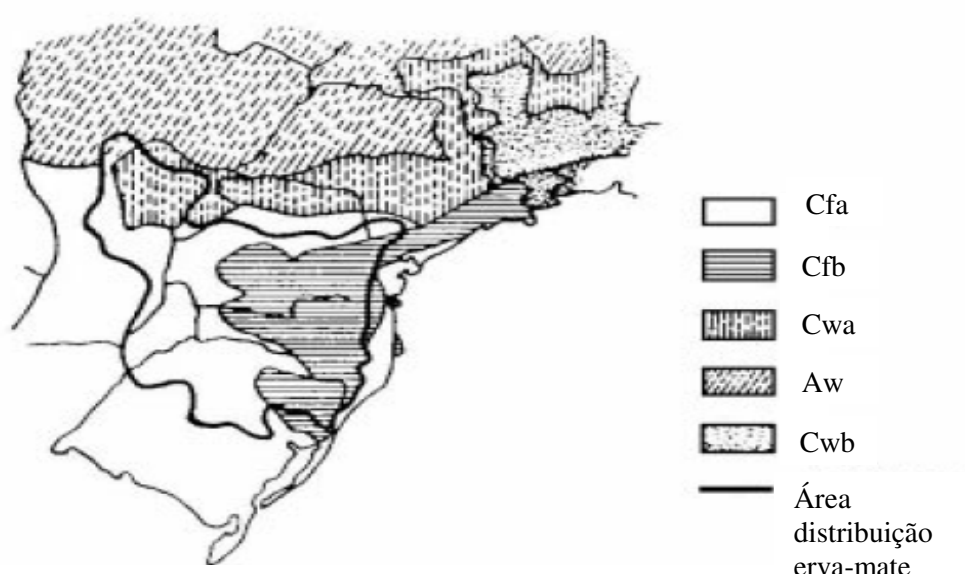


Figura 2 Tipos Climáticos de Köppen para região de ocorrência natural de erva-mate.

Fonte: Oliveira e Rotta (1985).

No Brasil, a erva-mate é uma espécie nativa encontrada sob meia sombra dos pinheiros, imbuías e outras árvores de grande porte (KARAS, 1982; DA CROCE; HIGA; FLOSS, 1994). Presente nas zonas afastadas da faixa litorânea (KARAS, 1982), plantas de erva-mate abrangem uma área estimada de 450.000 km², correspondendo a 5 % do território nacional (DA CROCE, 2000). A área de dispersão no país inclui a região centro-norte do Rio Grande do Sul, quase todo o estado de Santa Catarina, centro-sul e sudoeste do Paraná, sul do Mato Grosso do Sul e pequenas áreas de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (Figura 1) (MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE, 2000).

O Brasil é considerado o maior país produtor de erva-mate (DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001) e, no entanto, não dispõe de uma estrutura ervateira sólida e competitiva. Há dificuldade para manter seus estoques de matéria-prima e garantir oferta em relação à procura do produto nos mercados interno e externo (DA CROCE, 2000), tendo, muitas ervateiras, importado matéria-prima da Argentina por um preço inferior ao do mercado brasileiro (DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2007 o Brasil obteve produção total de erva-mate igual a 225.957 toneladas, sem apresentar queda, comparado ao ano de 2003 (Tabela 1), permanecendo entre os principais produtos nacionais não-madeireiros da extração vegetal (BRASIL, 2006; BRASIL, 2008a). Entre os estados produtores, o Paraná é o principal, responsável por 69,2 % (156.444 toneladas) do total da produção nacional seguido pelo estado de Santa Catarina, 17,9 % (40.559 toneladas), Rio Grande do Sul, 12,7 % (28.603 toneladas) e Mato Grosso do Sul com 0,2 % (352 toneladas) (BRASIL, 2008a). Em nível nacional, o setor ervateiro está distribuído em cerca de 450 municípios que envolvem os estados da região sul, São Paulo e Mato Grosso do Sul, apresentando cerca de 750 indústrias e mais de 700.000 trabalhadores diretos, quadro que comprova, mais uma vez, a importante função social do setor na área rural (MOSELE, 2002).

Tabela 1 – Produção de erva-mate cancheada (toneladas) no Brasil e nos principais estados produtores, no período de 2003 - 2007.

Produtores	Produção anual (toneladas)				
	2003	2004	2005	2006	2007
Paraná	105.867	137.809	139.657	152.971	156.444
Santa Catarina	68.393	66.078	61.635	41.833	40.559
Rio Grande do Sul	43.646	42.350	37.173	38.127	28.603
Mato Grosso do Sul	2.283	600	404	429	352
Brasil	220.189	246.837	238.869	233.360	225.957

Fonte: Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura – BRASIL (2008a).

No estado de Santa Catarina existem 118 pequenas e médias empresas processadoras, correspondendo a 17 % do total das indústrias ervateiras do Brasil, envolvendo aproximadamente 140 municípios (DA CROCE, 2000), com destaque em produção de erva-mate cancheada para os municípios de Canoinhas (4.500 toneladas), Abelardo Luz (3.685 toneladas) e Irineópolis (2.500 toneladas) (BRASIL, 2008a). Esses dados indicam que a sua exploração se mantém em diversas regiões do estado (DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001), como no município de Catanduvas, localidade com 198 km², 8.733 habitantes (BRASIL, 2008b) e que dispõe de cinco indústrias ervateiras. Este município, localizado na região centro-oeste, latitude sul 27 °, longitude oeste 51,40 ° e altitude de 800 metros (DA CROCE; HIDA; FLOSS, 1994) é considerado propício à cultura da erva-mate, segundo as definições de Oliveira e Rotta (1985). Além disso, Catanduvas tem a vantagem de estar situada entre as altitudes de 500 a 1000 metros, onde há a concentração predominante de plantas de erva-mate (OLIVEIRA; ROTTA, 1985). O município foi classificado como um dos principais territórios do estado no que se refere à área colhida, em hectares, de folhas verdes. Valor correspondente a 550 hectares, o que lhe confere a quarta colocação, estando a sua frente, municípios próximos a sua localidade Xaxim (691 hectares), Ipumirim (770 hectares) e Chapecó (1100 hectares) (BRASIL, 2008a).

O valor bruto de comercialização indústria/produtor da matéria-prima, erva-mate, no ano de 2000 foi igual a 51.707.440 dólares, o que representa um valor expressivo para a economia catarinense. Entretanto, o consumo do produto erva-mate

ainda é cultural (com algumas exceções), não tendo atingido seu auge de utilização (DA CROCE, 2000). Segundo o autor, a potencialidade de consumo de produtos a base de erva-mate nos mercados interno (São Paulo, Bahia, Goiás) e externo (Estados Unidos, Japão, Alemanha, Oriente Médio) está condicionada a uma melhora na política de ampliação dos ervais e de investimento comercial.

1.3 Tipos de cultivo e poda de colheita da erva-mate

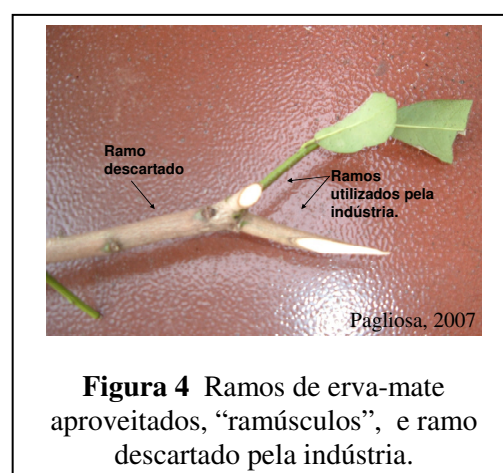
A erva-mate pertence ao grupo dos produtos não madeireiros de extrativismo vegetal, grupo de produtos que podem ser coletados da floresta, produzidos como plantas semi domesticadas em plantios ou em sistemas agroflorestais, ou produzidos em graus variados de domesticação (SANTOS et al., 2003).

Para a coleta da matéria-prima (erva-mate) são utilizadas plantas de ervais nativos e plantados (ANDRADE, 1999). Entretanto, além das diferenças entre os ervais de ocorrência natural, formados pela natureza (nativos) e os de plantio, formados com a intervenção humana, o sistema de reflorestamento e o plantio a céu aberto proporcionaram o aparecimento de novos tipos de ervais (MACCARI JÚNIOR, 2005), classificados por Andrade (1999) como: ervais nativos (quando formados e mantidos pela natureza); ervais adensados (o erval nativo que recebe o plantio de mudas nas clareiras existentes); ervais de conversão (quando a vegetação existente, mato, é transformada em erval); ervais homogêneos (plantios solteiros, ou seja, não-consorciados, de erva-mate a pleno sol) e ervais consorciados (plantios de mudas em condições de sombreamento com lavouras e/ou sub-bosques de matas, ou ainda, a pleno sol com lavouras e/ou pastagens).

No Brasil, a maior parte da erva-mate extraída provém de ervais nativos (RÜCKER, 1995; DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001, MACCARI JÚNIOR et al., 2006). No entanto, há a preocupação em buscar novas tecnologias, visto a queda na produção desses ervais, devido a exploração contínua, o avanço da agricultura e ao aumento na demanda, cuja finalidade é suprir as exigências do mercado consumidor (DA CROCE, 2000; VALDUGA, 2002). Valduga (2002) relata que o aumento do plantio em forma de monocultura e a não seleção da coleta de matrizes para a produção de sementes têm gerado problemas para as indústrias ervateiras, como por exemplo, a intensificação do gosto amargo quando utilizada em infusão.

Bastos e Torres (2003) mencionam que além dos ervais nativos tem ocorrido também o predomínio dos ervais adensados, formados a partir dos ervais nativos (MAZUCHOWSKI, 1991) onde, primeiramente, a vegetação de pequeno porte é removida, permanecendo árvores de grande porte e as plantas de erva-mate nativas que nunca foram podadas, oferecendo condições de penetração dos raios solares no interior da mata (MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE; FLOSS, 1999). As ervateiras nativas passam, em seguida, pelo processo de decepa, sendo cortadas a até no máximo 0,30 metros do solo para limitar o crescimento e facilitar futuras colheitas (DA CROCE; FLOSS, 1999). No entanto, como essas plantas nativas ocorrem naturalmente de forma irregular, deixando muitas clareiras na mata, faz-se o adensamento, que consiste no plantio de mudas de erva-mate no local (ANDRADE, 1999; DA CROCE; FLOSS, 1999).

A colheita da erva-mate consiste em despojar a árvore de seus ramos com diâmetro de aproximadamente 20 mm para o aproveitamento dos ramúsculos e das folhas (FERREIRA FILHO, 1957). Durante esta etapa, os ramos não aproveitados para a industrialização do mate são descartados no local da poda de colheita (Figura 3). A poda de exploração ou poda de colheita, ocorre aproximadamente no quarto ou quinto ano após o plantio (MAZUCHOWSKI, 1991). Segundo os ervateiros, apenas os ramos com espessura máxima de um lápis (aproximadamente 10 mm de diâmetro) são utilizados juntamente com as folhas na indústria para a produção da erva-mate cancheada (Figura 4). Recomenda-se realizar o corte em dias límpidos e após a dissipação do orvalho, evitando as primeiras horas da manhã e dias chuvosos (MAZUCHOWSKI, 1991).



Fonte: acervo do autor (2007).

Durante a poda de colheita retira-se em torno de 70 % das folhas e devem ser deixados até 30 % dos galhos e folhas para manter a estrutura da árvore e facilitar a sua recuperação (MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE, 1999).

A época ideal para a poda de colheita, para fins de bebida (chimarrão, chá) é no inverno, antes da nova brotação, normalmente entre maio e setembro, concentrando-se nos meses de junho a agosto (VALDUGA; BATTESTIN; FINZER, 2003; ANDRADE, 2004; MACCARI JÚNIOR, 2005). Este período é conhecido como época da safra, onde as folhas estão maduras e a árvore está em dormência vegetativa (FERREIRA FILHO, 1957; MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE, 2002). Esta época permite maiores resultados em produtividade, melhor recuperação após a poda e melhor sabor do produto final (DA CROCE, 1999). No entanto, para a renovação dos estoques de erva-mate, na entressafra, existe o interesse das indústrias em efetuar uma poda de colheita no verão, entre dezembro e fevereiro (MACCARI JÚNIOR, 2005). De um modo geral, a planta se recupera, tendo apenas o risco de geadas precoces e ou a insolação prejudicar o desenvolvimento da planta, além de resultar em folhas pouco espessas e com muita água (MAZUCHOWSKI, 1991).

1.4 Processamento da erva-mate

Comparada às demais agroindústrias, a tecnologia empregada para processar a erva-mate pouco se modernizou (ROCHA JÚNIOR, 2001; MACCARI JUNIOR, 2005). A industrialização restringe-se às folhas e pequenos ramos (MACCARI JUNIOR, 2005). Da matéria-prima seca produz-se o chimarrão e o tererê, bebidas elaboradas com água quente e fria, respectivamente, e com as folhas secas e torradas prepara-se o chá-mate tostado (MACHADO et al., 2007).

O processamento está dividido em cancheamento e beneficiamento, etapas responsáveis por importantes mudanças físico-químicas e sensoriais que caracterizam os produtos (Figura 5) (TONON; MARUCCI, 1995; VALDUGA, 1995; SOUZA, 1998).

A etapa do cancheamento é a primeira fase do processo, que compreende os processos de limpeza do erval aliado ao corte de colheita, sapeco, secagem e cancheamento (trituração/fragmentação), resultando na erva cancheada. A etapa do beneficiamento apresenta três operações fundamentais: secagem (retificação da umidade), separação (folhas e palitos) e mistura (formação dos tipos especiais de erva-mate para comercialização) (MAZUCHOWSKI, 1991; VALDUGA, 1995; PARANÁ,

2000). Para a produção do chá-mate tostado procede-se uma etapa de torrefação, a qual submete a erva-mate cancheada a uma temperatura aproximada de 120° C, por 15 minutos (MACHADO et al., 2007).

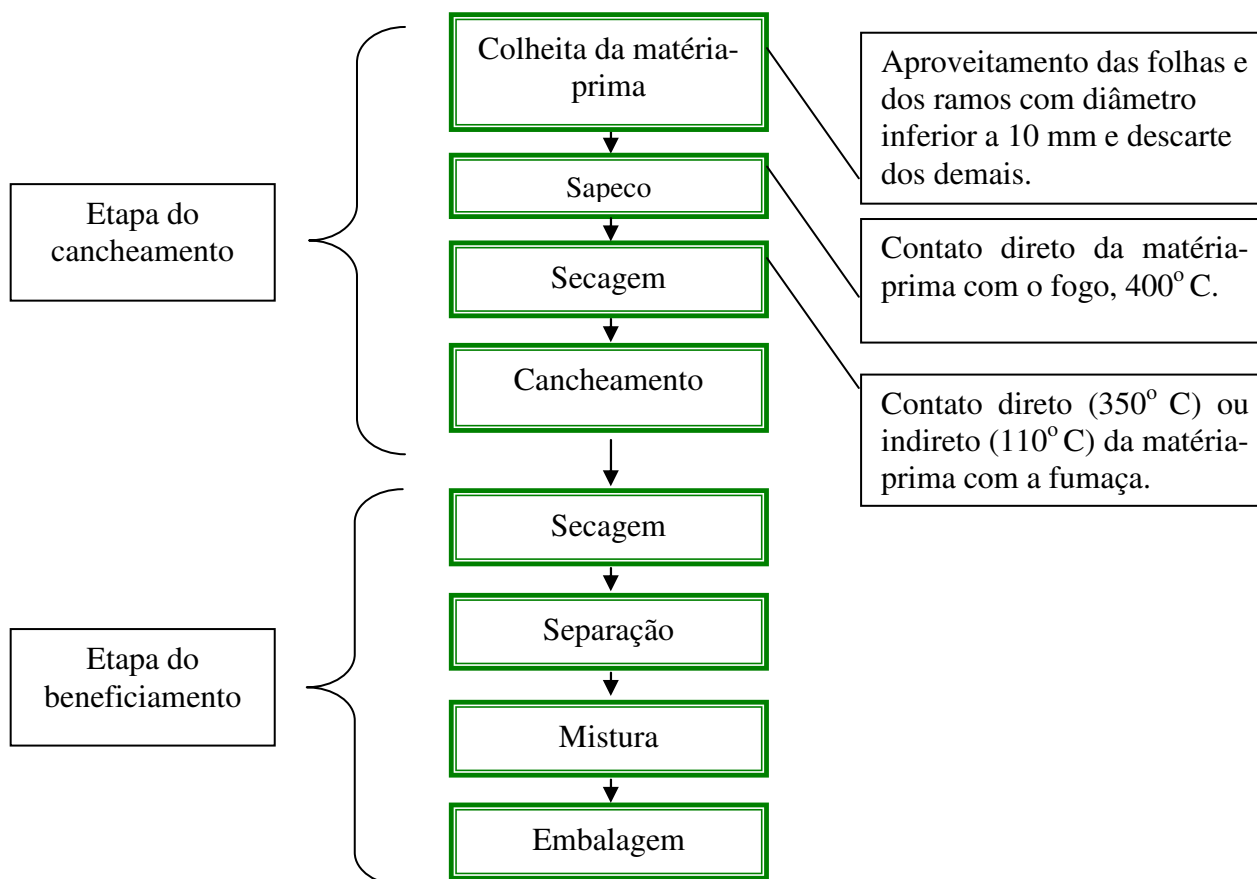


Figura 5 Fluxograma das principais etapas envolvidas no processamento da erva-mate.
Fonte: Adaptado de Valduga, 1995.

O sapeco consiste do contato rápido e direto dos ramos e folhas da erva-mate com chamas e gases de combustão de uma fornalha, realizado logo após a colheita, dentro de 24 horas, para evitar a perda da qualidade da matéria-prima (PARANÁ, 2000; VALDUGA, 2002; SILVA, 2003). As folhas ao passarem pelas chamas de fogo, “estalam” e perdem parte da umidade, ocorrendo a inativação das enzimas polifenoloxidasas e peroxidases, evitando que a erva torne-se escura e de sabor desagradável (COSTA 1989; VALDUGA, 1995). O sapecador na indústria compreende a um cilindro metálico inclinado e giratório, com haletas internas que conduzem as folhas. Em uma extremidade do cilindro, existe uma labareda por onde as folhas passam rapidamente, entrando em contato direto com o fogo (VALDUGA, 1995). A temperatura média da erva na entrada do sapecador é de 400° C e na saída é de 65° C,

sendo que o tempo de residência oscila em torno de 8 minutos (PARANÁ, 2000; ESMELINDRO et al., 2002; MENDES, 2005).

Após o sapeco, a erva-mate passa para a fase de secagem, que consiste em desidratar as folhas até que estas adquiram uma textura quebradiça e crespa (VALDUGA, 1995; ROCHA JÚNIOR, 2001). A matéria-prima entra no secador com uma umidade média de 25 % e sai com aproximadamente 5 % (VALDUGA, 2002), pois o excesso de água pode provocar deterioração microbiológica e a degradação de seus compostos (PARANÁ, 2000). Para a execução desta etapa, utilizam-se secadores mecânicos, que podem ser rotativo ou de esteira. A principal diferença entre os dois tipos de secadores, segundo Esmelindro et al. (2002), está relacionada com o contato da matéria-prima com a fumaça. No secador rotativo, a fumaça entra em contato direto com o produto e no secador de esteira, o contato é indireto, causando menores danos à matéria-prima. No secador de esteira, o tempo médio é de 3 horas e a temperatura varia entre 90 e 110° C e no secador rotativo, o produto permanece em contato direto com a fumaça por aproximadamente 30 minutos com oscilação na temperatura média de 350° C na entrada do sapecador e 110° C na saída (ESMELINDRO et al., 2002).

Nas etapas de sapeco e secagem, o contato da matéria-prima com a fumaça da queima da madeira e temperaturas elevadas contribuem significativamente para a geração de compostos denominados hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), os quais representam uma importante classe de carcinógenos químicos formados durante a combustão incompleta de material orgânico (CAMARGO; TOLEDO, 2002; MEDRADO; MOSELE, 2004; ZUIN et al., 2005).

O cancheamento consiste na fragmentação da erva após o processo de secagem. Em seguida, a erva é peneirada e o material coletado passa a denominar-se erva cancheada. Esta pode ser usada diretamente como matéria-prima para a produção de chás ou para o beneficiamento de outros produtos, como o chimarrão (ESMELINDRO et al., 2002).

A etapa de beneficiamento serve para a retificação da secagem e do cancheamento, sendo composto por três operações fundamentais que visam adequar o produto aos padrões de mercado (VALDUGA, 1995; SILVA, 2003): secagem ou retificação da umidade, caso seja necessário; separação, onde a erva é conduzida à limpeza para separar a erva cancheada em pó dos talos (palitos) e paus e também tritura-se a erva de acordo com as preferências do mercado e mistura (*blend*) das folhas e talos, formando o tipo de produto exigido pelo consumidor (VALDUGA, 1995).

Segundo Mazuchowski (1991), o conhecimento das percentagens de folhas e talos, além do diâmetro dos talos, presentes no produto são imprescindíveis para a determinação das características do mesmo. Os talos (Figura 6) provenientes dos ramúsculos possuem quase sempre diâmetro inferior a 3 mm no produto comercial. Talos com maior diâmetro (paus) devem ser eliminados, devido ao avançado estado de lignificação, o que prejudicaria o produto (MAZUCHOWSKI, 1991). O teor de compostos fenólicos, como o ácido clorogênico nos talos (diâmetro em torno de 3 mm ou menos) é inferior ao das folhas. Portanto, a quantidade de talos, pode ser um dos fatores responsáveis pela suavidade do sabor da erva-mate processada (TAMASI et al., 2007) e, além disso, são adicionados para melhorar as propriedades físicas no momento do preparo de determinados produtos, como o chimarrão, pois facilitam a acomodação da erva na cuia (MAZUCHOWSKI, 1991; MACCARI JÚNIOR, 2005).



Figura 6 Talos (palitos) provenientes dos ramúsculos encontrados em determinados produtos comerciais à base de erva-mate.

Fonte: acervo do autor (2007).

Na legislação brasileira a Portaria nº 234 de 1998, que padronizava o percentual de talos e folhas para preparar a erva-mate para chimarrão e erva-mate para tererê foi substituída pela RDC nº 277 de 2005, ficando a critério das empresas a padronização das concentrações de folhas e talos nos produtos (BRASIL, 1998; BRASIL, 2005). Diante deste quadro, Medrado e Mosele (2004) descrevem que as ervateiras têm exigido ramos mais finos e, em alguns casos, as exigências se aproximam da folha pura. O que leva ao descarte no campo de quantidades maiores de ramos não explorados pelas empresas ervateiras.

1.5 Produtos a base de erva-mate

Apesar de a erva-mate ser utilizada para diversas finalidades (Quadro 1), o setor ervateiro depende quase que exclusivamente da comercialização da erva-mate na forma

de chimarrão (RÜCKER; MACARRI JÚNIOR; ROCHA JÚNIOR, 2003), sendo que novas alternativas de produtos correspondem a uma reduzida parcela do consumo (RÜCKER; MACARRI JÚNIOR; ROCHA JÚNIOR, 2003). Por outro lado, o mercado para bebidas a base de chá-mate tem crescido, consequência dos benefícios à saúde que começam a ser veiculados pela mídia e pelo lançamento de novos produtos com maior aceitação pelo público, como as bebidas aromatizadas prontas para beber com aroma natural de frutas (BASTOS; TORRES, 2003).

A erva-mate tem sido explorada tanto pela indústria de alimentos (tererê, chimarrão, chá mate solúvel, chá mate verde, chá mate tostado, refrigerante, bebidas energéticas, balas, ingredientes para produtos alimentícios) quanto pela indústria química (tintas e resinas, medicamentos, desinfetantes, adstringentes, cosméticos e perfumaria) (DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001; MEDRADO; MOSELE, 2004).

Aplicação industrial	Subprodutos comerciais	Forma de utilização
Bebidas	Chimarrão, tererê, chá mate (queimado, verde) e Mate solúvel	Infusão quente ou fria
	Refrigerantes; sucos; cerveja e vinho	Extrato de folhas diluído
Insumos de alimentos	Corante natural e conservante alimentar	Clorofila e óleo essencial
	Sorvetes, balas, bombons, chicletes e gomas	
Medicamentos	Estimulante do sistema nervoso central	Extrato de cafeína e teobromina
	Compostos para o tratamento de hipertensão, bronquite e pneumonia	Extrato de flavonoides
Higiene geral	Bactericida e antioxidante hospitalar e doméstico; esterilizante e emulsificante	Extrato de saponina e óleo essencial
	Tratamento de esgoto; reciclagem de lixo urbano	
Produtos de uso pessoal	Perfumes, desodorantes, cosméticos, sabonetes	Extrato de folhas seletivo e clorofila.

Quadro 1 - Aplicações industriais e uso alternativo da erva-mate.

Fonte: Mazuchowski e Rücker (1997).

No Brasil, alguns pesquisadores têm mostrado a possibilidade de desenvolver novos produtos alimentares à base de folhas e, em alguns casos, a partir de subprodutos do beneficiamento da erva-mate. Formulações que apresentam características sensoriais diferenciadas em relação às bebidas tradicionais, que buscam a preservação dos compostos funcionais da planta e que tem alcançado boa aceitabilidade pelos consumidores, sendo um indicativo positivo para a inovação no setor ervateiro. Como

exemplos de produtos podem ser citados o xarope de erva-mate, desenvolvido a base de folhas da planta pela Universidade Federal de Santa Catarina juntamente com ervateiros do município de Catanduvas, SC (patente nº PI0203157-4) (UFSC, 2002); bala com elevado teor de fibras, elaborada a partir do pó de mate (VIEIRA et al., 2008); bebida a base do pó de folhas cancheadas e ramos desidratados, que apresenta atividade antioxidante igual ao do chá mate e chimarrão (CONTRERAS, 2007); bebida a base de folha de erva-mate enriquecida com fibra (BARBOZA, 2006) e extrato de folha de erva-mate orgânica, com adição de goma arábica para o preparo de bebidas e outros produtos alimentícios (VALDUGA; BATTESTIN; FINZER, 2003). Estudos têm indicado que as folhas de erva-mate também podem ser exploradas para a conservação de alimentos, como produtos cárneos pré-cozidos (DELADINO et al., 2008; RACANICCI; DANIELSEN; SKIBSTED, 2008).

De Paula e Chociai (2000) apud Maccari Júnior (2005) ao realizarem levantamento sobre as patentes e o uso da erva-mate em produtos cosméticos descobriram que o interesse pela erva-mate e suas aplicações não ficam limitadas aos países produtores da matéria-prima, já que a origem das patentes e dos produtos cosméticos indicam que a Europa e a América do Norte usam a erva-mate para produtos mais elaborados como rejuvenescedor e protetor para a pele. De um modo geral, na Ásia, Europa e Estados Unidos a erva-mate tem sido exportada como matéria-prima seca ou extrato para preparações medicinais, de cosméticos ou como ingrediente em alimentos (LUNCEFORD; GUGLIUCCI, 2005).

Todavia, observa-se que o desenvolvimento de novos produtos está focado, principalmente, para a folha de erva-mate. Sendo que há a oportunidade de pesquisar a composição química de outras partes da planta (BASTOS; TORRES, 2003), como os ramos ou as cascas dos ramos descartados no local da colheita, a fim de conhecer as suas características e viabilizar, futuramente, a sua exploração.

1.6 Composição química da erva-mate

A erva-mate apresenta em sua composição alcaloides, principalmente cafeína e em menor quantidade teobromina e teofilina (SALDAÑA; MOHAMED; MAZZAFERA, 2000; SCHUBERT et al., 2006); substâncias glicosídicas como a saponina (SCHERER et al., 2006); óleos essenciais como linalol e limoneno (BASTOS et al., 2006b; MACHADO et al., 2007); polifenóis (BASTOS; TORRES, 2003;

MATSUBARA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; PREDIGER et al., 2008); minerais como o cálcio, potássio, manganês e magnésio (HEINRICHS; MALAVOLTA, 2001; GIULIAN et al., 2009); clorofila (MALHEIROS, 2007); além de água; celulose; dextrina; glicose; pentose; aminoácidos; substâncias graxas; resina aromática (formada por uma mistura de oleína, palmitina, lauro-estearina e um óleo cujas características muito se aproximam da cumarina); ácido fólico e legumina (VERONESE, 1944 *apud* VALDUGA, 1995).

Esmelindro et al. (2004) identificaram pela técnica de CG/EM (Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa) cerca de 30 compostos em folhas de erva-mate e classificaram como os de maior potencial para a formulação de produtos, as metilxantinas (cafeína e teobromina); o fitol; o estigmasterol; a vitamina E e o esqualeno, esse último, precursor da maioria dos triterpenos e esteroides (SANTOS, 2004).

Jacques et al. (2007) também através de CG/EM, caracterizaram quimicamente folhas da erva-mate identificando 51 compostos, tendo considerado como os mais abundantes e importantes os compostos citados por Esmelindro et al. (2004) com exceção da teobromina, além dos compostos sitosterol e ácido hexadecanoico. No entanto, a composição química de plantas para chás, bem como a erva-mate, apresenta oscilação de acordo com a espécie, sazonalidade, idade da planta e das folhas, clima, tipo de cultivo e processamento (LIN et al., 1996; ESMELINDRO et al., 2002; LIN et al., 2003).

Filip et al. (2001), ao pesquisarem sete espécies do gênero *Ilex* na América do Sul, determinaram que a espécie *paraguariensis* é a que apresenta maior teor de derivados do ácido caféico. Streit et al. (2007) revelaram que as folhas de *Ilex paraguariensis* do estado de Santa Catarina apresentam teores significativamente superiores em ácido gálico e cafeína do que as do estado do Rio Grande do Sul.

Segundo o tipo de cultivo, Esmelindro et al. (2004) após analisarem por CG-EM a composição química do extrato de erva-mate de folhas de plantas com 7 anos de idade, verificaram que a maioria dos compostos apresenta teores aumentados nas plantas submetidas ao sombreamento. Efeito, segundo Esmelindro et al. (2004) relacionado com o calor que a planta recebe ao estar a pleno sol, que ocasiona o aumento de sua transpiração e conseqüentemente, maior absorção de água, o que pode diminuir a concentração dos compostos presentes.

Rachwal et al. (2002), ao analisarem folhas de plantas de erva-mate com cinco anos de idade coletadas no mês de agosto, observaram que ambientes com maior luminosidade provocam variações mais acentuadas de nutrientes. Além disso, estes autores afirmam que os teores de potássio e magnésio e metilxantinas reduziram em área com maior luminosidade, enquanto o teor de fenóis totais aumentou. Do mesmo modo, Coelho et al. (2000) verificaram teor mais elevado de cafeína em condições de maior sombreamento, bem como para a soma das metilxantinas e Heck, Schmalko e Mejia (2008), constataram teor de polifenóis mais elevado em plantações a pleno sol.

Referente à época de colheita, Da Croce (2000) ao estudar características físico-químicas de amostras de erva-mate colhidas em diferentes meses do ano e em quatro grandes regiões de cultivo em Santa Catarina, observou oscilação de 0,35 g/100 g a 1,0 g/100 g sobre o teor de cafeína em folhas de erva-mate, revelando diferença significativa de acordo com a época do ano, tendo observado entre os meses de setembro a dezembro (período de maior crescimento vegetativo) menor concentração. Além disso, seu estudo revela correlação positiva entre teor de cafeína, umidade e substâncias voláteis e não verificou influência do tipo de solo nos resultados obtidos.

Quanto ao efeito do processamento sobre os compostos da erva-mate, Esmelindro et al. (2002) citam que os processos, principalmente de sapeco e secagem, influenciam nos teores de lipídeos, proteínas, glicose, sacarose e cafeína. O teor de minerais também é alterado durante o processo de sapeco e secagem, pois os minerais majoritários tendem a ficar mais concentrados, enquanto na etapa de espera, entre a última etapa de secagem e o empacotamento há o decréscimo da quantidade de K, Ca, Cl, Zn e aumento de Mn, Al e Si (GIULIAN et al., 2009).

Bastos et al. (2006a) ao analisarem por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) algumas substâncias bioativas em infusões com folhas de erva-mate, mostraram que folhas frescas submetidas ao branqueamento, apresentaram menor concentração de cafeína e ácido clorogênico, seguido das folhas pós sapeco (parcialmente secas) e folhas pós-secagem, consideradas com maior concentração.

Durante a tostagem do mate verde para produção do chá mate tostado, Bastos et al. (2006b) observaram importantes mudanças na composição do óleo essencial na infusão. Os compostos formados neste processo, como os furanos, furanonas e óxidos de terpenos podem ser responsáveis pelo sabor (geralmente descrito como doce e defumado) e coloração amarelada de bebidas de chá mate. Componentes responsáveis pelo aroma floral, como o limoneno, são reduzidos depois do processo de tostagem (de

18,2 para 5,4 %) e o linalol é praticamente degradado e oxidado em óxido de linalol (BASTOS et al., 2006b).

Os estudos citados até o momento referem-se a folhas de erva-mate ou produtos formulados principalmente por suas folhas. Segundo Duarte (2000), as folhas são o alvo da maioria das pesquisas dos constituintes químicos da erva-mate por serem consideradas essenciais para o comércio de produtos, sendo escassos estudos sobre a composição química das demais partes da planta ou com os resíduos gerados na indústria ou no campo.

Ribeiro (2005) comparou o teor dos componentes minerais de folhas e ramos da erva-mate “*in natura*”, tendo os ramos apresentado menor teor de minerais. Apenas o teor de cálcio é que foi superior nos ramos. Resultado semelhante foi encontrado por Giulian et al (2009), sendo que estes autores compararam o teor de minerais entre folhas processadas e ramos processados, observando maior concentração de minerais nas folhas, exceto para o cálcio, zinco e titânio. D`Ávila et al. (2007) verificaram o teor de polifenóis, cafeína e teobromina nos talos presentes no produto erva-mate para chimarrão e compararam a concentração destes compostos no período de inverno e verão, não tendo encontrado diferença entre as estações do ano. Taketa, Breitmaier e Schenkel (2004) verificaram no fruto da *Ilex paraguariensis* a presença do composto ilexosídeo II, uma das saponinas majoritárias encontrada nos frutos e ausente nas folhas e sugerem que o uso dos frutos alteraria significativamente o sabor do produto erva-mate e também poderia produzir efeitos fisiológicos ainda não conhecidos.

Referente à casca da *Ilex paraguariensis* foram encontrados os estudos de Lohman, de 1918 e de Mazzafera, de 1994. A pesquisa de Lohman avaliou a presença das metilxantinas cafeína e teobromina de algumas partes da planta, entre essas a casca (PAULA, 1968). Em seu estudo, as folhas apresentaram a maior concentração total de metilxantinas, seguida dos talos verdes e cascas. Frutos e lenho apresentaram apenas traços e as flores não apresentaram metilxantinas. Mazzafera (1994) determinou o conteúdo de cafeína, teobromina e teofilina na casca, bem como em folhas adultas e jovens, no cortex e em frutos maduros e imaturos da planta (*Ilex paraguariensis* Lamb.). A cafeína foi sempre detectada em maiores níveis em tecidos novos. Na casca a concentração foi de 1484 mg/kg, sendo que o teor de cafeína oscilou entre as partes da planta de 132 mg/kg para o fruto maduro até 9147 mg/kg para as folhas jovens. Teofilina não foi detectada na casca, assim como no córtex e frutos. A concentração de teobromina na casca foi de 695 mg/kg, não sendo encontrada em frutos maduros. A

maior concentração de teobromina ocorreu em folhas adultas sombreadas 4320 mg/kg e o menor teor no córtex 151 mg/kg (MAZZAFERA, 1994).

1.7 Metabólitos secundários

Os compostos produzidos pelas plantas têm sido separados em metabólitos primários e metabólitos secundários. Os metabólitos primários são encontrados em todos os seres vivos e envolvem compostos relacionados diretamente à manutenção da vida, considerados essenciais à mesma, como as proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos nucleicos (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; SANTOS, 2004). Os metabólitos secundários, ao contrário, são restritos em sua distribuição, tanto dentro de uma planta quanto entre diferentes espécies vegetais e, embora não necessariamente essenciais para o organismo vivo, garantem vantagens para a sua sobrevivência e propagação das plantas que os produzem. Sendo assim, compostos de elevada diversidade, abundantes no reino vegetal e que têm despertado interesse de pesquisadores, os quais veem nos metabólitos secundários uma fonte promissora de constituintes químicos potencialmente úteis ao homem (SANTOS, 2004). Muitos desses compostos são de importância comercial em áreas como a de alimentos, a farmacêutica, de cosméticos, área agrônômica, entre outras (HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007; GORZALCZANY et al., 2008; STRASSMANN et al., 2008).

Existem três classes principais de compostos vegetais secundários, a classe dos alcaloides, onde se encontram as metilxantinas; a classe dos terpenos, que incluem os óleos essenciais e a classe dos compostos fenólicos, que envolve os taninos, flavonoides e ácidos fenólicos (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001).

Referente à localização destes metabólitos secundários na planta, os alcaloides (metilxantinas) podem ser encontrados em todas as partes de um vegetal, entretanto, este acúmulo ocorre preferencialmente em tecidos de crescimento ativo, células epidérmicas e hipodérmicas, bainhas vasculares e vasos lactíferos (RATES, 2000). A distribuição dos compostos fenólicos nos tecidos vegetais não é uniforme, sendo que os tecidos mais externos podem apresentar maior concentração de polifenóis comparados aos tecidos de camadas mais internas, e os compostos solúveis podem ser encontrados, principalmente, em células vasculares e os insolúveis nas paredes celulares (SIMON et al., 1992; BENGOCHEA et al., 1997; SALIBA et al., 2001; NACZK; SHAHIDI, 2006). Quanto aos óleos essenciais, podem estar acumulados em todas as partes de uma

planta (casca dos caules, folhas, flores, frutos, madeira e sementes) (SIMÕES; SPITZER, 2004).

As metilxantinas e os compostos fenólicos, como o ácido clorogênico e o ácido caféico, são responsáveis por vários dos efeitos biológicos conhecidos da erva-mate (BASTOS; TORRES, 2003). Estes metabólitos secundários, assim como os óleos essenciais, são considerados compostos de defesa química contra insetos danosos, microrganismos ou plantas competitivas; compostos de proteção contra radiação solar e, em alguns casos, envolvidos na produção de cor ou aroma que atraem insetos polinizadores ou animais que espalham seus frutos (WINK, 1999). Servem como sinais químicos que permitem a planta responder a estímulos ambientais, o que contribui para a oscilação destes compostos na erva-mate diante de condições do ambiente como a forma de cultivo, época do ano e localização geográfica.

As metilxantinas, cafeína, teobromina e teofilina são encontradas especialmente no café (*Coffea arábica*), nas nozes de cola (*Cola nítida*), no cacau (*Theobroma cacao*), no guaraná (*Paullinia cupana*), na erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e no chá verde (*Camellia sinensis*) (ROBBERS; SPEEDIE; TYLER, 1997). Estas plantas são utilizadas em preparações caseiras ou para elaborar produtos em escala industrial, como, por exemplo, para elaborar bebidas estimulantes não alcoólicas, de considerável importância econômica e cultural, como é o caso da planta em estudo, erva-mate e o café.

Essas substâncias apresentam caráter anfótero, ou seja, podem se comportar como ácidos ou bases, são originárias de bases púricas e compreendem os derivados metilados de 2,6-dioxipurina (xantina). A cafeína corresponde ao composto 1,3,7-trimetilxantina, a teofilina ao composto 1,3-dimetilxantina e a teobromina ao composto 3,7 dimetilxantina (Figura 7).

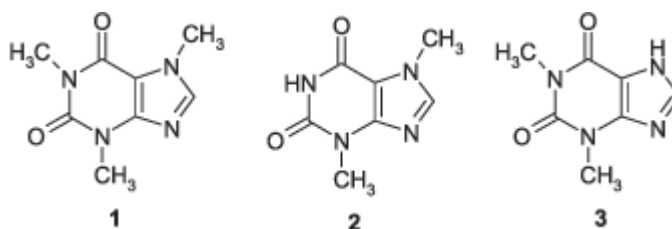


Figura 7 - Estrutura molecular: 1 - Cafeína; 2 - Teobromina e 3 - Teofilina.

Referente aos compostos fenólicos, estão amplamente distribuídos no reino vegetal e englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização, como a lignina e os taninos condensados. Podem estar presentes nos vegetais na forma simples ou ligados a outras substâncias como as proteínas e, principalmente, aos monossacarídeos como a xilose, ramnose, glucose e galactose ou fazendo parte de alcaloides ou terpenoides, o que diversifica ainda mais esta classe de compostos (HUANG; HO; LEE, 1992, CARVALHO; GOSMANN; SCHENKEL, 2004; ÂNGELO; JORGE, 2007).

São definidos como substâncias que possuem pelo menos um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos e têm sido associados a várias funções, dentre elas à atividade antioxidante (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; CARVALHO; GOSMANN; SCHENKEL, 2004), o que faz com que o consumo diário de alimentos ricos em compostos fenólicos seja incentivado quanto ao seu efeito na saúde (MONTERA, 2007). Na indústria de alimentos podem ser explorados como antioxidantes naturais, exemplo de alguns ácidos fenólicos, com o intuito de diminuir o uso de antioxidantes sintéticos, e na indústria farmacêutica podem ser usados como matéria-prima (substância ativa ou adjuvante), no caso a atividade antibacteriana e antiviral de ésteres do ácido caféico (SOARES, 2002; CARVALHO; GOSMANN; SCHENKEL, 2004; ASOLINI et al., 2006).

Dentro da classe dos compostos fenólicos, os ácidos fenólicos são os que mais se destacam na planta erva-mate (MAZZAFERA, 1997; FILIP et al., 2001; BASTOS et al 2006a; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; HECK; SCHMALKO; MEJIA, 2008), ao contrário do que é observado para outras plantas ricas em compostos fenólicos, como a *Camelia sinensis*, que apresenta elevada concentração de flavonoides (CHANDRA; MEJIA, 2004; YAO et al., 2004).

Os ácidos fenólicos apresentam como característica um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula e estão reunidos em dois grupos: os derivados do ácido hidroxibenzoico e os derivados do ácido hidroxicinâmico. Os derivados do ácido hidroxibenzoico têm como estrutura comum $C_6 - C_1$ (Figura 8) e incluem os ácidos gálico, *p*-hidroxibenzoico, protocatecuico, elágico e siríngico, sendo que dos ácidos fenólicos desse grupo, o ácido gálico é o mais referenciado pela literatura para a erva-mate (CHANDRA; MEJIA, 2004; HECK; MEJIA, 2007; STREIT et al., 2007). Quanto aos derivados do ácido hidroxicinâmico, possuem estrutura comum $C_6 - C_3$ (Figura 9) e entre os mais comuns

estão os ácidos caféico, ferúlico e *p*-cumárico (BRAVO, 1998; BALASUNDRAM; SUNDAM; SAMMAN, 2006).

A planta erva-mate é reportada por apresentar elevada concentração de compostos do grupo do ácido hidroxicinâmico, com destaque para os derivados do ácido caféico: ácido clorogênico, ácido 3,4-dicafeoilquínico, ácido 3,5-dicafeoilquínico e ácido 4,5-dicafeoilquínico (CLIFFORD; RAMIREZ-MARTINEZ, 1990; FILIP et al., 2001; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; HECK; SCHMALKO; MEJIA, 2008; MARQUES; FARAH, 2009).

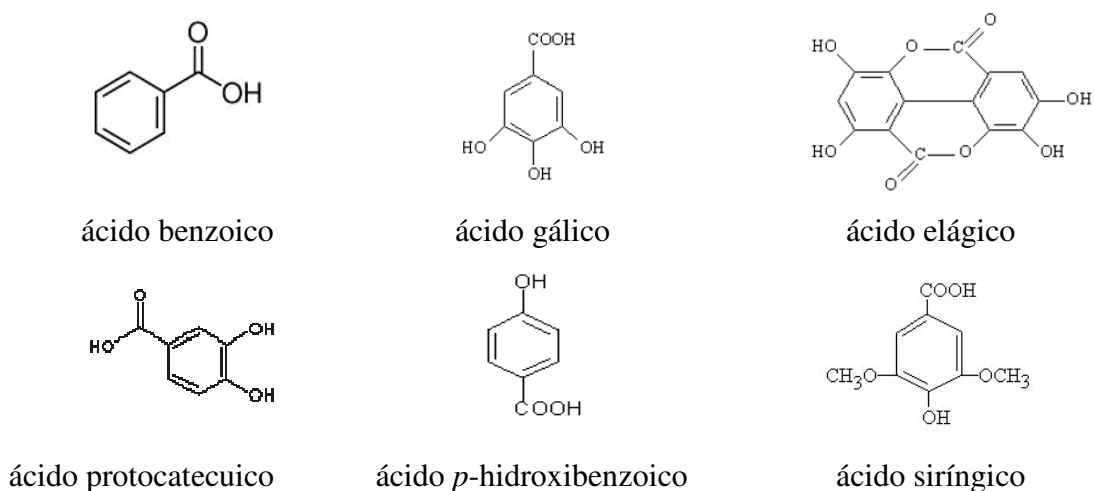


Figura 8 Estrutura química de derivados do ácido hidroxibenzoico.

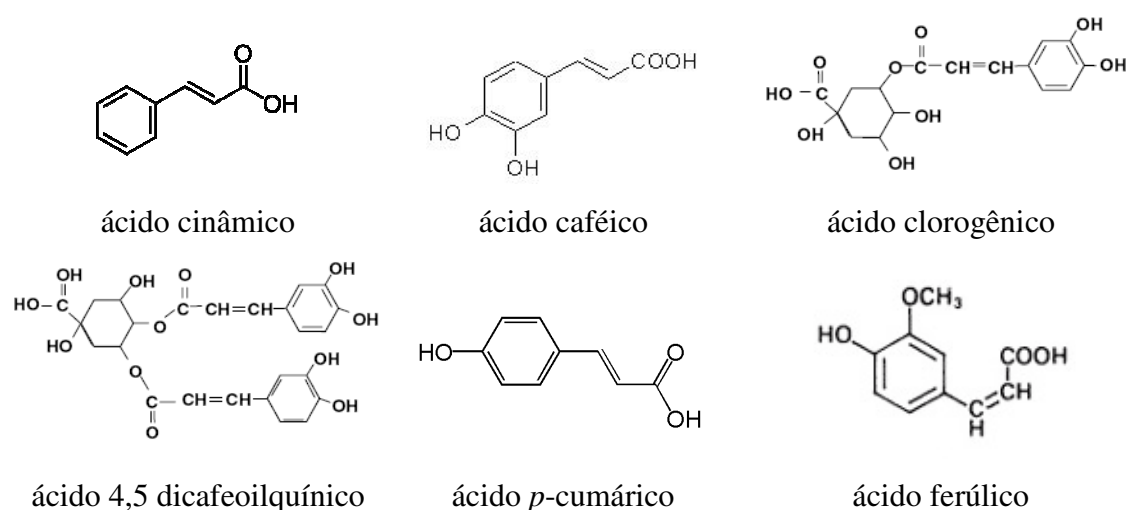


Figura 9 Estrutura química de derivados do ácido hidroxicinâmico.

Segundo a literatura, entre os ácidos fenólicos derivados do ácido hidroxibenzoico e os derivados do ácido hidroxicinâmico, a presença do grupo $\text{HC}=\text{CHCOOH}$ nos ácidos cinâmicos, favorece o aumento da estabilidade da estrutura e assim, aumenta a sua atividade antioxidante quando comparado ao grupo carboxílico – COOH , presente nos ácidos benzoicos (WANASUNDARA; AMAROWICZ; SHAHIDI, 1994).

Além disso, entre os derivados do ácido hidroxicinâmico, a hidroxila do ácido ferúlico existente na posição orto com o grupo metoxila, doador de elétrons, aumenta a eficiência antioxidante do composto (CUVELIER; RICHARD; BERSET, 1992). No entanto, um composto com uma segunda hidroxila na posição orto ou para, apresentará uma atividade antioxidante maior que a do ácido ferúlico (CHEN; HO, 1997), como é o caso do ácido caféico.

Os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas, também denominados, óleos etéreos ou voláteis. Apresentam como principais características a volatilidade, o aroma agradável e intenso, na maioria das vezes, e solubilidade em água limitada, mas suficiente para aromatizar soluções aquosas (SIMÕES; SPITZER, 2004).

Aproximadamente 3000 óleos essenciais são conhecidos e desses, 300 são os mais explorados na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos e de produtos fitossanitários, com destaque para sua aplicação, como aromatizantes e flavorizantes (HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007). O Brasil, assim como a Índia, Indonésia e China são tradicionais exportadores de óleos essenciais, normalmente usados “in natura”, ou seja, como misturas de componentes voláteis, visto as propriedades sensoriais e biológicas estarem associadas, em grande parte, aos vários componentes de cada óleo em particular (CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993; HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007). Espécies vegetais contendo óleos essenciais como a canela, cravo-da-índia, noz-moscada e gengibre, segundo os autores, por conterem aroma e/ou sabor acentuado foram extensivamente consumidas no passado e difundidas para diversas regiões, utilizadas para fins de temperos, conservação de alimentos, preparo de fragrâncias e medicamentos. Na erva-mate, estão envolvidos na formação do aroma característico de seus produtos, que pode diferir segundo o modo de beneficiamento da matéria-prima e interferir na preferência dos consumidores. A bebida chimarrão, elaborada com a erva-mate não tostada tem sido

sensorialmente descrita como “verde, mato” e a bebida chá mate feita com a erva-mate tostada tem sido caracterizada pelo aroma mais adocicado (MACHADO et al., 2007).

Os componentes químicos dos óleos essenciais são basicamente misturas variáveis de fenilpropanoides e terpenoides, embora também possam estar presentes, álcoois, ésteres acíclicos, aldeídos e cetonas de cadeia curta (ROBBERS; SPEEDIE; TYLER, 1997; SIMÕES; SPITZER, 2004). Os fenilpropanoides contêm um anel de fenila C_6 com uma cadeia lateral de propano (C_3) ligada. Exemplos desses compostos naturais são o cinamaldeído, anetol, miristicina, dilapiol, eugenol e safrol (Figura 10) (ROBBERS; SPEEDIE; TYLER, 1997).

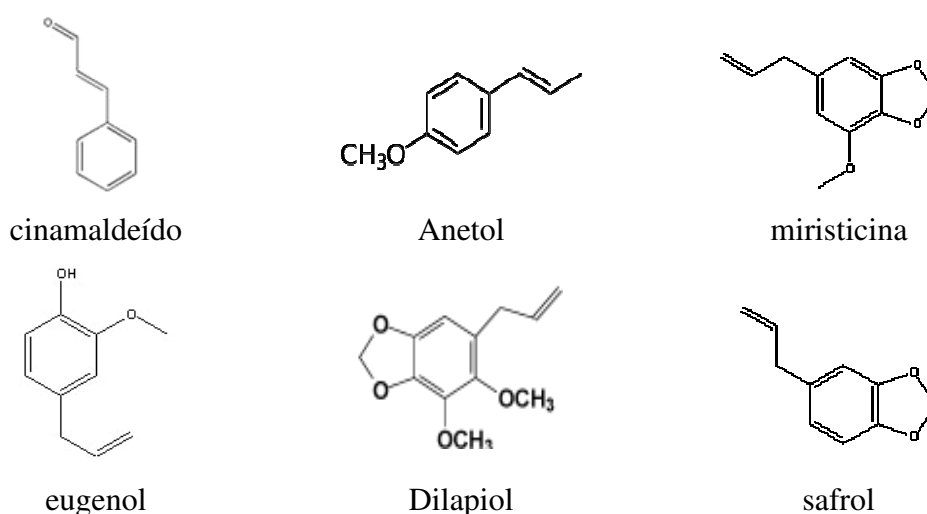


Figura 10 Exemplo de compostos fenilpropanoides.

Dentro da classe dos terpenoides, formados por unidades de isopreno (Figura 11), aproximadamente 90 % dos monoterpenos, C_{10} (2 unidades de isopreno) são constituintes dos óleos essenciais, seguido dos sesquiterpenos, C_{15} (3 unidades de isopreno), sendo que também podem ser encontrados diterpenos, C_{20} (4 unidades de isopreno) (HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007). Alguns exemplos de hidrocarbonetos terpênicos são o limoneno, α -pineno, ácido abscísico, α -humuleno, linalol, geraniol, mentol, nerolidol, β -ionona, γ -cariofileno e farnesol (Figura 11) (ROBBERS; SPEEDIE; TYLER, 1997; SIMÕES; SPITZER, 2004).

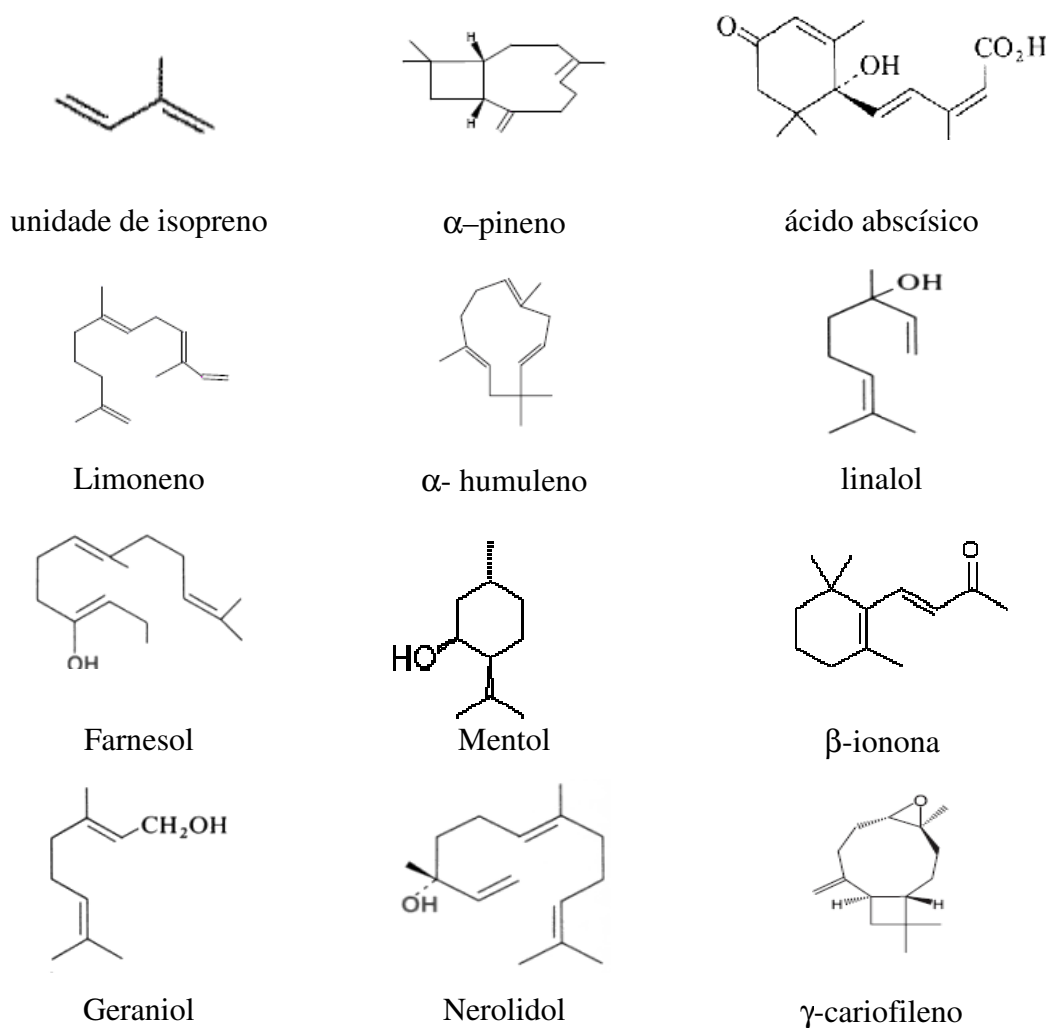


Figura 11 Exemplo de hidrocarbonetos terpênicos.

Compostos que pertencem à classe dos ésteres, álcoois e aldeídos derivados dos terpenos, presentes em determinados óleos essenciais, possuem como característica odor mais acentuado e são mais voláteis que hidrocarbonetos aromáticos, sendo que os mesmos se apresentam em diferentes concentrações, como componente majoritário ou mesmo em baixíssima quantidade (ZAMBONI, 1983; NÓBREGA, 2003). De acordo com Henriques, Simões-Pires e Apel (2007), como os óleos essenciais são uma mistura de constituintes voláteis, estes óleos brutos podem ser analisados diretamente por cromatografia gasosa, sem preparação prévia da amostra, exceto de uma simples diluição, permitindo a análise quantitativa, bem como qualitativa quando acoplada a espectrometria de massa. Até o momento não tem sido encontrado estudos sobre a composição de óleos essenciais nas folhas “*in natura*” e demais partes da *Ilex paraguariensis*. Entre os poucos estudos sobre a composição dos óleos essenciais na

erva-mate, apenas foram encontradas pesquisas com a erva-mate industrializada (KAWAKAMI; KOBAYASHI, 1991; KUBO; MUROI; HIMEJIMA, 1993; BASTOS et al., 2006b). Kawakami e Kobayashi (1991) estudaram o conteúdo de óleos essenciais em amostras de chimarrão do Brasil e identificaram os seguintes compostos em maior quantidade: furfural; ácido acético; linalol; ácido hexanoico, ácido octanoico e nonanoico.

1.8 Propriedades biológicas da erva-mate

A descoberta das propriedades úteis ou nocivas dos vegetais tem sua origem no conhecimento empírico (TOMAZZONI, 2004). Os índios empiricamente mascavam a folha da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. ou a preparavam na forma de infusão e atribuíam ao seu consumo um efeito estimulante, com aumento na resistência em trabalhos de força e em longas caminhadas. No entanto, estudos científicos atribuem às infusões ou extratos desta planta, propriedades que vão além das observadas inicialmente pelos povos indígenas. As bebidas a base de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. apresentam propriedades digestiva e hepatoprotetora (GORZALCZANY et al., 2001); efeito cardioprotetor e hipocolesterolêmico (SCHINELLA; FANTINELLI; MOSCA, 2005); ação estimulante sobre o sistema nervoso central (MENDES; CARLINI, 2007) e efeito quimiopreventivo (RAMIREZ-MARES; CHANDRA; MEJIA, 2004; MEJIA et al., 2005). Veigas Júnior et al. (2004) e Prediger et al. (2008) também sugerem que a erva-mate pode atuar na prevenção de problemas neurodegenerativos.

A ingestão de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. pode contribuir na proteção contra processos oxidativos no organismo humano (BASTOS et al., 2006a), sendo comprovado seu efeito antioxidante *in vivo* (GUGLIUCCI, 1996) e *in vitro* (GUGLIUCCI; STAHL, 1995). Esse efeito contribui para reduzir a oxidação no plasma humano da lipoproteína LDL, associada ao desenvolvimento de doenças degenerativas como a aterosclerose (GUGLIUCCI, 1996; SILVA et al., 2008); previne complicações vasculares decorrentes de diabetes (LUNCEFORD; GUGLIUCCI, 2005) e parece atenuar processos inflamatórios no pulmão de ratos expostos a fumaça de cigarro (LANZETTI et al., 2008). Além disso, a ingestão oral da infusão de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. foi reportada como interferir no sistema circulatório, agindo como diurético e agente hipotensor (MAZUCHOWSKI, 1991; BAISCH; JOHNSTON; STEIN, 1998).

As metilxantinas, que estão entre os mais importantes compostos ativos do ponto de vista farmacológico ou medicinal (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001), apresentam efeito sobre o sistema nervoso central, cardiovascular, renal e digestivo. A cafeína se destaca por sua ação estimulante sobre o sistema nervoso central, reduzindo a fadiga e o sono, estimula os centros respiratórios, causa vasoconstrição do sistema vascular central e vasodilatação periférica; a teobromina e teofilina apresentam efeito sobre a musculatura lisa, sendo utilizadas na prevenção e alívio sintomático da asma brônquica e no tratamento de broncoespasmos e efeito sobre o aumento da diurese (ROBBERS; SPEEDIE; TYLES, 1997; RATES, 2000). Turner et al. (2009) mostraram que a cafeína, metilxantina presente de forma considerável no café e na erva-mate, pode promover o aumento da secreção da enzima peroxidase nas glândulas submandibular, o que acarretaria em proteção da mucosa bucal contra os efeitos agressivos dos agentes causadores do estresse oxidativo.

Os compostos fenólicos como os ácidos caféico e clorogênico são conhecidos quanto a sua capacidade antioxidante no organismo humano, estando relacionados à proteção contra processos oxidativos que ocorrem naturalmente nos organismos e prevenção de patologias. Substâncias que se destacam por agirem como seqüestradores de radicais livres, capacidade atribuída a sua propriedade de óxido-redução, podendo absorver e neutralizar estes radicais (SIMÕES et al., 2004; NACZK; SHAHIDI, 2006; GARAMBONE; ROSA, 2007; RACANICCI; DANIELSEN; SKIBSTED, 2008; GOLLÜCKE et al., 2009).

Os radicais livres possuem um ou mais elétrons não pareados na sua última camada eletrônica, sendo assim, altamente instáveis reagindo rapidamente com diversos compostos e alvos celulares, como proteínas, lipídeos e DNA (FANG; YANG; WU, 2002; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004). Moléculas instáveis que podem levar a condições de desequilíbrio no organismo humano entre os agentes pró-oxidante e antioxidante, ameaçando a integridade celular. Isso por meio da oxidação de biomoléculas, que podem comprometer processos biológicos importantes, causando a inativação enzimática, mutação, ruptura de membrana, aumento da aterogenicidade de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e a morte celular (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007). Efeitos associados a condições patológicas como arteriosclerose, câncer, doenças do fígado e diabetes e, que tem estimulado o aparecimento de pesquisas sobre a ação de substâncias antioxidantes presentes naturalmente em alguns alimentos (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; HECK; MEJIA, 2007). Evidências sugerem

que o consumo de antioxidantes naturais, encontrados principalmente em vegetais com elevado teor de compostos fenólicos podem contribuir para retardar doenças causadas por reações oxidativas, uma vez que os componentes celulares não são protegidos totalmente por antioxidantes endógenos, tendo assim considerável importância para a manutenção da saúde (BASTOS; TORRES, 2003; CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007). De acordo com a literatura, a atividade antioxidante da erva-mate, mostra-se importante independente da metodologia analítica empregada ou da origem da erva-mate, sendo que radicais considerados relativamente estáveis como DPPH e ABTS são frequentemente utilizados em ensaios de atividades sequestrantes de radicais em análises *in vitro* (BASTOS; TORRES, 2003; CANTERLE, 2005).

Além dos efeitos antioxidantes, acredita-se que compostos fenólicos, presentes na erva-mate, possam influenciar positivamente no trato gastrointestinal, apresentando efeito colerético (GORZALCZANY, 2001) e interferir para uma menor absorção de glicose no intestino (OLIVEIRA et al., 2008). Os óleos essenciais também podem apresentar atividade antioxidante, quando em sua composição existir uma forte vinculação a compostos fenilpropanoides como o eugenol e fenois como o cavacrol e o timol (DORMAN et al., 2000).

Também é atribuído aos óleos essenciais e compostos fenólicos, propriedades antitumoral, analgésica, antiinflamatória, antimicrobiana e antifúngica (KUBO; MUROI; HIMEJIMA, 1993; GRAY; PINKAS, 2005; ASOLINI et al., 2006; HENRIQUE, SIMÕES-PIRES; APEL, 2007). Kubo, Muroi e Himejima (1993) relatam que alguns dos constituintes dos óleos essenciais da erva-mate processada apresentam ação contra a bactéria *Streptococcus mutans*, uma importante bactéria cariogênica.

Em contraste, apesar do desconhecimento do mecanismo de ação (RAMIREZ-MARES; CHANDRA; MEJIA, 2004), estudos epidemiológicos e clínicos têm associado o consumo da erva-mate na forma de chimarrão com o desenvolvimento de câncer na cavidade oral, faringe e esôfago em populações que tradicionalmente consomem esta bebida (BASTOS; TORRES, 2003; GOLDENBERG, 2002). Porém, Ramirez-Mares, Chandra e Mejia (2004), afirmam que não há pesquisa experimental em animais e, além disso, as populações estudadas também são consumidoras de bebidas alcoólicas e cigarro, confundindo a influência do chimarrão como um fator independente. Por outro lado, estudos sugerem que a alta temperatura em que a bebida é ingerida, a qual pode alcançar valores superiores a 60° C, seria o único fator de risco (MUÑOZ et al., 1987; VICTORIA et al., 1987; BARROS et al., 2000), enquanto outros,

segundo Bastos e Torres (2003), sugerem que substâncias presentes na infusão de erva-mate, como os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), podem ser coadjuvantes no processo da doença e potencializariam a ação da lesão causada pelo consumo frequente de grandes volumes de chimarrão com a água muito quente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL ARNI, S.; ZILLI, M.; CONVERTI, A. Solubilization of lignin components of food concern from sugarcane bagasse by alkaline hydrolysis. **Ciencia y Tecnologia Alimentaria**, v. 5, p. 271-277, 2007.
- ALIKARIDIS, F. Natural constituents of *Ilex* species. **Journal Ethnopharmacology**, v. 20, p. 121 – 144, 1987.
- ANDRADE, F. M. **Avaliação de biomassa, clorofila, cafeína e tanino em *Ilex paraguariensis* Saint-Hilaire, crescendo sob sombreamento e pleno sol.** 2004, 83f. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.
- ANDRADE F. M. de **Diagnóstico da Cadeia Produtiva da *Ilex paraguariensis* St. Hil, Erva-Mate.** São Mateus do Sul: Fundo Brasileiro para a Biodiversidade/FUNBIO, 1999.
- ÂNGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 1-9, 2007.
- ASOLINI, F. C.; TEDESCO, A. M.; CARPES, S. T.; FERRAZ, C.; ALENCAR, S. M. de. Atividade antioxidante e bacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 209 – 215, 2006.
- BAISCH, A. L. M.; JOHNSTON, K. B.; STEIN, F. L. P. Endothelium-dependent vasorelaxing activity of aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* on mesenteric arterial bed of rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 60, p. 133–139, 1998.
- BALASUNDRAM N, SUNDRAM K, SAMMAN S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.
- BARBOZA, L. M. V. **Desenvolvimento de bebida a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint. Hilarie) adicionada de fibra alimentar.** 2006, 215f. Tese (Doutorado em Tecnologia de alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- BARROS, S. G. S.; GHISOLFI, E. S.; LUZ, L. P.; BARLEM, G.; VIDAL, R. M.; WOLFF, F. H.; MAGNO, V. A.; BREYER, H. P.; DIETZ, J.; BRUBER, A. C.; KRUEL, C. D. P.; PROLLA, J. C. Mate (chimarrão) é consumido em alta temperatura por população sob risco para o carcinoma epidermóide de esôfago. **Arquivos de Gastroenterologia**, v. 37, p.25-30, 2000.
- BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; YARA S. Q.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive Compounds Content of Chimarrão Infusions Related to the Moisture of Yerba Maté (*Ilex Paraguariensis*) Leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, p. 399-404, 2006a.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p.538–543, 2006b.

BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. Bebidas a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e saúde pública. **Nutrire: revista da Sociedade Brasileira de Alimentos**, v. 26, p. 77-89, 2003.

BENGOCHEA, M. L.; SANCHO, A. I.; BARTOLOMÉ, B.; ESTRELLA, I.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; HERNÁNDEZ, M. T. Phenolic Composition of Industrially Manufactured Purées and Concentrates from Peach and Apple Fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45 n.10, p. 4071-4075, 1997.

BRAGAGNOLO, N; PAN, W; FILHO, L. K. **Manual Técnico da erva-mate**, EMATER-Paraná: Curitiba, Brasil, 1980. 40p.

BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2005, 2006. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impresao.php?id_noticia=739 . Acesso em: 28 de junho de 2007.

BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 1990-2007, 2008a. In: banco de dados agregados, sistema IBGE de recuperação automática SIDRA. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 28 de janeiro de 2009.

BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Resultados da Amostra do Censo Demográfico 2008, 2008b. Disponível em: www.ibge.org.br. Acesso em: 21 de janeiro de 2009.

BRASIL, Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº. 277 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis, constante do anexo da Portaria. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília/DF: Imprensa Nacional, 22 de setembro de 2005. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: 09 julho de 2007.

BRASIL, Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº. 234 de 25 de março 1998. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade para erva-mate, constante do anexo da Portaria. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília/DF: Imprensa Nacional, 25 de março 1998. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: 09 julho de 2007.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393 – 405, 2007.

BRAVO L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, v. 56 p. 317-33, 1998.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na dieta da população de campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 49-53, 2002.

CANTERLE, L. P. **Erva-mate e atividade antioxidante**. 2005. 99 f. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2005.

CARVALHO, J. C. T.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Compostos fenólicos simples e heterosídicos. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2^o ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 519 – 535p.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G. de; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, p. 441-449, 2007.

CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. de. Polyphenolic Compounds, Antioxidant Capacity, and Quinone Reductase Activity of an Aqueous Extract of *Ardisia compressa* in Comparison to Mate (*Ilex paraguariensis*) and Green (*Camellia sinensis*) Teas. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 3583-3589, 2004.

CHEN, J. H.; HO, C. Antioxidant Activities of Caffeic Acid and Its Related Hydroxycinnamic Acid Compounds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 2374-2378, 1997.

CLIFFORD, M.; RAMIREZ-MARTINEZ, Chlorogenic acid and purine alkaloids contents of mate (*Ilex paraguariensis*) leaf and beverage. **Food Chemistry**, v. 35, p. 13-21, 1990.

COELHO, G. C.; RACHWAL, M.; DEDECEK, R.A.; CURCIO, G. R. NIETSCHKE, K.; E.; SCHENKEL, E. P. Effect of light intensity on methylxanthine contents of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 35, p. 75-80, 2007.

COELHO, G. C.; RACHWAL, M.; SCHNORRENBERGER, E.; SCHENKEL, E. P. Efeito do sombreamento sobre a sobrevivência, morfologia e química da erva-mate. In: 2^o CONGRESSO SUL-AMERICANA DA ERVA-MATE E 3^o REUNIÃO TÉCNICA DA ERVA-MATE. **Anais...** Encantado, Rio Grande do Sul: EVANGRAF, p. 396 – 399, 2000.

CONTRERAS, P. D. **Desenvolvimento de bebida à base de subprodutos da indústria da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) e verificação de sua atividade antioxidante**. 2007. 82f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de alimentos da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

COSTA, S.G. **A erva-mate**. Curitiba: Cientia et Labor, 1989.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. de. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v. 16, p. 224 – 228, 1993.

CUVELIER, M. E.; RICHARD, H.; BERSET, C. Comparacion of the antiooxidative activity of some acid-phenols: structure-activity relationship. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 56, p. 325-324, 1992.

D'AVILA, N., M.; AGAPITO, N.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Determinação de compostos fenólicos e metilxantinas em subproduto do processamento industrial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) In: 7º SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS – CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS EM BENEFÍCIO A SOCIEDADE: LIGANDO A AGRICULTURA À SAÚDE. **Anais...** Campinas, São Paulo, 2007.

DA CROCE, D. M. **Cadeias produtivas do estado de Santa Catarina: erva-mate.** Epagri, Boletim Técnico n. 112, Florianópolis, SC, 2000. 41p.

DA CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no estado de Santa Catarina. **Ciência Floresta**, v. 12, n. 2, p. 107-113, 2002.

DA CROCE, D. M.; FLOSS, P. A. **Cultura da erva-mate no estado de Santa Catarina.** Epagri, Boletim Técnico, n. 100, Florianópolis, SC, 1999. 81p.

DA CROCE, D. M.; HIGA, A. R.; FLOSS, P. A. **Escolha de fontes de sementes de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St Hil) para Santa Catarina.** Epagri, Boletim Técnico, n. 69, Florianópolis, SC, 1994. 23p.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, p. 33-40, 2004.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 5, p. 126 – 134, 2008.

DORMAN, H. J. D.; SURAI, P.; DEANS, S. G. *In vitro* Antioxidant Activity of a Number of Plant Essential Oils and Phytoconstituents. **Journal of Essential Oil Research**, march/april. 296 - 300, 2000.

DUARTE, F. **Seleção Treinamento de Julgadores e Metodologia para Análise Sensorial de Extrato de Erva-Mate.** 2000. 71f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

ESMELINDRO, A. A.; GIRARDI, J. S.; MOSSI, A.; JACQUES, R. A.; DARIVA, C. Influence of Agronomic Variables on the Composition of Mate Tea Leaves (*Ilex paraguariensis*) Extracts Obtained from CO₂ Extraction at 30 °C and 175 bar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1990-1995, 2004.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZU, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influencia das etapas de processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.

FANG, Y.; YANG, S.; WU, G. Free Radicals, antioxidants, and nutrition. **Nutrition**, v. 18, p. 872-879, 2002.

FERREIRA FILHO, J. C. **Cultura e preparo da erva-mate**. 2 ed. Rio de Janeiro: 1957, 64p.

FILIP, R.; LÓPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. **Fitoterapia**, v. 72, n. 7, p. 774-778, 2001.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G.; Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, 2000.

GARAMBONE, E.; ROSA, G. Possíveis benefícios do ácido clorogênico à saúde. **Alimentos e Nutrição**, v. 18, p. 229-235, 2007.

GILBERT, G. C. *Ilex* en Sudamérica: florística, sistemática y potencialidades com relación a un banco de germoplasma para la yerba-mate. In: WINGE, H.; FERREIRA, A.G.; MARIATH, J.E.A.; TARASCONI, L.C. **Erva-mate: Biologia e Cultura no Cone Sul**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 303-312, 1995.

GIULIAN, R.; SANTOS, C. E. I. dos.; SHUBEITA, S. de M.; SILVA, L.; M.; da.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. The study of the influence of industrial processing on the elemental composition of mate tealeaves (*Ilex paraguariensis*) using the PIXE technique. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 74–80, 2009.

GOLDENBERG, D. Maté: a risk factor for oral and oropharyngeal cancer. **Oral Oncology**, v. 38, p. 646–649, 2002.

GOLLÜCKE, A. P. B.; CATHARINO, R. R.; SOUZA, J. C. DE; EBERLIN, M. N.; TAVARES, D. de Q. Evolution of major phenolic components and radical scavenging activity of grape juices through concentration process and storage. **Food Chemistry**, v.112, p. 868–873, 2009.

GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINO, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleretic effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291–294, 2001.

GRAY, R. J. H.; PINKAS, J. M. Gums and Spices in: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Compendium of Methods of the Microbiological Examination of Foods, 4th Edition. Washington DC., p. 533-539, 2005.

GUGLIUCCI, A. Antioxidant Effects of *Ilex Paraguariensis*: Induction of Decreased Oxidability of Human LDL *in vivo*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 224, p. 338–344, 1996.

GUGLIUCCI, A.; STAHL, A. J. C. Low density lipoprotein oxidation is inhibited by extracts of *Ilex paraguariensis*. **Biochemistry and Molecular Biology International**, v. 35, p. 47–56, 1995.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, 138-151, 2007.

HECK, C. I.; SCHMALCO, M.; MEJIA, E. G. de; Effect of Growing and Drying Conditions on the Phenolic Composition of Mate Teas (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 8394-8403, 2008.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 781-785, 2001.

HENRIQUES, A. T.; SIMÕES-PIRES, C. A.; APEL, M. A. Óleos essenciais: importância e perspectivas terapêuticas. In: YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V. **Química de produtos naturais, novos fármacos e a moderna farmacognosia**. Itajaí: Editora da UNIVALI, 2007, p. 210 – 235.

HUANG, M. T. ; HO, C. T.; LEE, C. Y. , Phenolic Compounds in food and their effects on health I: analysis occurrence, and chemistry. **ACS Symposium Series**, 4^o th Chemical Congress of North America, New York, 1992, 338p.

JACQUES, R.A.; SANTOS, J.G.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMARÃO, E. B. GC/MS characterization of mate tea leaves extracts obtained from high-pressure CO₂ extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 40, p. 354–359, 2007.

KARAS, A . C. **Auto ecologia da erva-mate**. Curitiba: UFPR, 1982, 83 p.

KAWAKAMI, M., KOBAYASHI, A.. Volatile constituents of green mate and roasted mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, 1275–1279, 1991.

KUBO, I.; MUROI, H.; HIMEJIMA, M. Antibacterial Activity against *Streptococcus mutans* of Mate Tea Flavor Components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, p. 107-111, 1993.

LANZETTI, M.; BEZERRA, F. S.; ROMANA-SOUZA, B.; BRANDO-LIMA, A. C.; KOATZ, V. L. G.; PORTO, L. C.; VALENCA, S. S. Mate tea reduced acute lung inflammation in mice exposed to cigarette smoke. **Nutrition**, v. 24, p. 375–381, 2008.

LIN, Y.; JUAN, I.; CHEN, Y.; LIANG, Y.; LIN, J. Composition of Polyphenols in Fresh Tea Leaves and Associations of Their Oxygen-Radical-Absorbing Capacity with Antiproliferative Actions in Fibroblast Cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1387-1394, 1996.

LIN, Y.; TSAL, Y.; TSAY, J.; LIN, J. Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1864-1873, 2003.

- LUNCEFORD, N.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. **Fitoterapia**, v. 76 p. 419– 427, 2005.
- MACCARI JÚNIOR, A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**, 2005. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.
- MACCARI JÚNIOR, A.; QUEIROZ, M. R. de; MACCARI, L. D. B. R.; RÜCKER, N. G. A.; Indústria ervateira no estado do Paraná II – Fornecimento de matéria-prima. **Revista Acadêmica**, v. 4, p 63-70, 2006.
- MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química Nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.
- MAIER, T.; SCHIEBER, A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 112, p. 551–559, 2009.
- MALHEIROS, G. C. **Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante armazenagem de erva-mate tipo chimarrão**. 2007, 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2007.
- MARQUES, V.; FARAH, A.; Chlorogenic acids and related compounds in medicinal plants and infusions. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1370 – 1376, 2009.
- MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Conteúdo de miricetina, quercetina e kaempferol em chás comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 380-385, 2006.
- MATTOS, N. F.; Revisão taxonômica da erva-mate – *Ilex paraguariensis* St. Hil. In: X SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS – SILVICULTURA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), 15, 1983, Curitiba. **Anais...** Curitiba: EMBRAPA/CNPQ, 1985. p. 37-46.
- MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill)**. 2^aed, EMATER–Paraná: Curitiba, Brasil, 1991. 104p.
- MAZUCHOWSKI, J.Z.; RÜCKER, N. G. de A. **Erva-Mate - Prospecção Tecnológica da Cadeia Produtiva. Documento Executivo**. Curitiba: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Departamento de Economia Rural, 27p, 1997.
- MAZZAFERA, P. Caffeine, Theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, n. 2, p. 149 – 151, 1994.

MAZZAFERA, P. Mate drinking: caffeine and phenolic acid intake. **Food Chemistry**, v. 60, p. 67-71, 1997.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Colombo, Paraná: Embrapa Florestas, 2004 (Série Documentos).

MEJIA, E. G.; SONG, Y. S.; RAMIREZ-MARES, M. V.; KOBAYASHI, H. Effect of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) Tea on Topoisomerase Inhibition and Oral Carcinoma Cell Proliferation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1966-1973, 2005.

MENDES, R., M., O. **Caracterização e avaliação da erva-mate (*Ilex paraguariensis* ST. HIL) beneficiada no estado de Santa Catarina**. 2005, 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

MENDES, R. F., CARLINI, E. A., Brazilian plants as possible adaptogens: An ethnopharmacological survey of books edited in Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 109, p. 493–500, 2007.

MOLINA, J. E.; MOLINA, J. E; **El mate arte y tracción**. Buenos Aires, Argentina: Eguiguren e Veja, 2004, 72p.

MONTERA, V. dos S. P. Benefícios dos Nutrientes Antioxidantes e seus Cofatores no Controle do Estresse Oxidativo e Inflamação na Insuficiência Cardíaca. **Revista da SOCERJ**, v. 20, p. 20-27, 2007.

MOSELE, S. H. A. **A governança na cadeia agroindustrial da erva-mate na região do Alto Uruguai Rio Grandense**. 2002, 224f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Centro de Estudos e Pesquisas em Agronegócios, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

MUÑOZ, N.; VICTORA, C.G.; CRESPI, M.; SAUL, C.; BRAGA, N.M.; CORREA, P. Hot Mate drinking and precancerous lesions of the esophagus: an endoscopic survey in southern Brazil. **International Journal of Cancer**, v.39, p.708-709, 1987.

NACZK M.; SHAIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extracion and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1523-1542, 2006.

NÓBREGA, I. C. da C. Análise de compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do “headspace” e cromatografia gasosa-espectrofotometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 210 – 216, 2003.

OLIVEIRA, D. M.; FREITAS, H. S.; SOUZA, M. F. F.; ARI, D. P. A.; RIBEIRO, M. L.; PATRÍCIA O. CARVALHO, P. O.; BASTOS, D. M. Yerba Mate' (*Ilex paraguariensis*) Aqueous Extract Decreases Intestinal SGLT1 Gene Expression but Does Not Affect Other Biochemical Parameters in Alloxan-Diabetic Wistar Rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 10527–10532, 2008.

OLIVEIRA, L.; CORDEIRO, N.; EVTUGUIN, D. V.; TORRES, I. C.; SILVESTRE, A. J. D. Chemical composition of different morphological parts from Dwarf Cavendish banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 163–172, 2007.

OLIVEIRA, Y. M. M. de; ROTTA, E. Área de distribuição geográfica nativa de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). In: SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS, 10.; Silvicultura da erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.), 1983, Curitiba. **Anais...** Curitiba: EMBRAPA-CNPQ, 1985. p.17-36. (EMBRAPA-CNPQ. Documentos, 15).

PARANÁ. Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Erva-mate. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. Curitiba: Ed. Do autor, n. 1, 2000, 160p. (Série PADCT III).

PAULA, R. D. de G. **Novos estudos sobre o mate**. Rio de Janeiro, Ministério da Indústria e do Comércio/Instituto Nacional de Tecnologia, 1968. p 11-46.

PREDIGER, R. D. S.; FERNANDES, M. S.; WOPEREIS, D. R. S.; PEREIRA, V. S.; BOSSE, T. S.; SILVA, C. B. da.; CARRADORE, R. S.; MACHADO, M. S.; CECHINEL-FILHO, V.; COSTA-CAMPOS, L. Effects of acute administration of the hydroalcoholic extract of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*) in animal models of learning and memory. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 120, p. 465-473, 2008.

RACANICCI, A. M. C.; DANIELSEN, B.; SKIBSTED, L. H. Mate (*Ilex paraguariensis*) as a source of water extractable antioxidant for use in chicken meat. **European Food Research Technology**, v. 227 p. 255–260, 2008.

RACHWAL, M., F., G.; COELHO, G., C.; DEDECEK, R., A.; CURCIO, G., R.; SCHENKEL, E., P. **Influência da Luminosidade sobre a Produção de Massa Foliar e Teores de Macronutrientes, Fenóis Totais, Cafeína e Teobromina em Folhas de Erva-mate**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Comunicado técnico 81. Colombo, Paraná, 5 p. 2002.

RAMIREZ-MARES, M. V.; CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. In vitro chemopreventive activity of *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis* and *Ardisia compressa* tea extracts and selected polyphenols. **Mutation Research**, v. 554, p. 53–65, 2004.

RATES, S. M. K. Metilxantinas. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2º ed. Porto Alegre / Florianópolis: Editora Universidade / UFRGS / Editora da UFSC, 2000. 723 – 738p.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A. 6 ed, 2001. 906p.

RESENDE, M. D. V.; STURION, J. A.; CARVALHO, A. P.; SIMEÃO, R. M.; FERNANDES, J. S. C. **Programa de melhoramento da erva-mate coordenado pela EMBRAPA – resultados da avaliação genética de populações, progênies,**

indivíduos e clones. Radial: Embrapa florestas, circular técnica 43, Colombo, 2000. 67p.

RIBEIRO, M. M. **Influência da adubação nitrogenada na incidência de *gyropsylla spegazziniana* (hemiptera: psyllidae) praga da erva-mate cultivada.** 2005, 151f. Tese (Doutorado Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e Farmacobiotechnologia.** São Paulo: Editorial premier, 1997, 372 p.

ROCHA JÚNIOR, W. F., **Análise do agronegócio da erva-mate com o enfoque da nova economia institucional e o uso da matriz estrutural prospectiva.** 2001. 133f. Tese (Doutorado Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L. da; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; FETT, R. Atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva das variedades Regente e Pinot Noir (*Vitis vinifera*). **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 158-163, 2007.

RÜCKER, N. G. A. **Análise do agronegócio da erva-mate.** Curitiba: SEAB – Departamento de Economia Rural, 1995. 38 p.

RÜCKER, N.G.A.; MACCARI JÚNIOR., A.; ROCHA JR., W.F. **Agronegócio da erva-mate no estado do Paraná:** diagnóstico e perspectivas para 2003. In: SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO ESTADO DO PARANÁ. Disponível em: < <http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/ervamate.pdf> >. Acesso em: 04 ago. 2007.

SALDAÑA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; MAZZAFERA, P. Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from mate tea leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 251-259, 2000.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. R.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANT-HILARIE, A. **Viagem pela comarca de Curitiba.** Curitiba: Fundação Cultural, 1995.

SANTOS, A. J., HIDEBRAND, E., PACHECO, C.H.P., PIRES, P. T. L. ROCHADELLI, R. Produtos não madeireiros: conceituação, classificação, valoração e mercados. **Revista Floresta**, v. 33, p. 215-224, 2003.

SANTOS, R. I. dos. Metabolismo básico e origem dos metabólitos secundários. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento.** 2º ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 403 – 434p.

- SCHERER, R.; JANSSENS, M. J. J.; MARX, F.; URFER, P.; SCHNEIDER, E. Saponin content and quality-related traits of mass-selected yerba-maté (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil) trees. **Journal of herbs, spices & medicinal plants**, v. 12, p.73-85, 2006.
- SCHINELLA, A. G.; FANTINELLI B. J. C.; MOSCA, S. M. Cardioprotective effects of *Ilex paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxide-dependent mechanism. **Clinical Nutrition**, v.24, p. 360–366, 2005.
- SCHUBERT, A.; ZANIN, F. F.; PEREIRA, D. F.; ATHAYDE, M. L. Variação anual de metilxantinas totais em amostras de *Ilex paraguariensis* a. St. - Hil. (erva-mate) em Ijuí e Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1233-1236, 2006.
- SILVA, E. L. da.; TEREZINHA J.C. NEIVA, T. J. C.; SHIRAI, M.; TERAOKA, J.; ABDALLA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, p. 973-979, 2008.
- SILVA, S. M. Mate e Chimarrão. **Agropecuária catarinense**, v. 16, n. 1, p. 70, 2003.
- SIMAS, K. N. de. **Resíduo do processamento da palmeira-real (*Archontophoenix alexandrae*) orgânica: caracterização físico-química, aplicação em biscoitos fibrosos sem glúten e avaliação sensorial pelo consumidor celíaco**. 2008. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2º ed. Editora Universidade/UFRGS / Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 467 – 495p.
- SIMÓN, B. F.; PÉREZ-ILZARBE, J.; HERNÁNDEZ, T.; GÓMEZ-COROVÉS, C.; ESTRELLA, I. Importance of Phenolic Compounds for the Characterization of Fruit Juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 40, p. 1531-1535, 1992.
- SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, p. 71-81, 2002.
- SOUZA, A. M. **Dos ervais ao mate: possibilidades de revalorização dos tradicionais processos de produção e transformação de erva-mate no Planalto Norte Catarinense**. 1998, 113f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- STRASSMANN, B. B.; VIEIRA, A. R.; PEDROTTI, E. L.; MORAIS, H. N. F.; DIAS, P. F.; MARASCHIN, M. N. N. Quantitation of methylxanthinic alkaloids and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis*) and their effects on blood vessel formation in chick embryos. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 8348 – 8353, 2008.

STREIT, N. M.; HECKTHEUER, L. H. R.; CANTO, M. W.; MALLMANN, C. A.; STRECK, L.; PARODI, T. V.; CANTERLE, L. P. Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Chemistry**, v. 102, p. 560–564, 2007.

TAMASI, O. P.; FILIP, R.; FERRARO, G.; CALVIÑO, A. M. Total Polyphenol Content and Perceived Astringency of Yerba-Mate “*Ilex paraguariensis*” Infusions. **Journal of Sensory Studies**, v. 22, p. 653–664, 2007.

TAKETA, A. T. C.; BREITMAIER, E.; SCHENKEL, E. P. Triterpenoids and triterpenoidal glycosides from the fruits of the *Ilex paraguariensis* (Maté). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 205–211, 2004.

TOMAZZONI, M. I. **Subsídios para a introdução do uso de fitoterápicos na rede básica de saúde do município de Cascavel/PR**. 2004, 113f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem) – Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

TONON, S. A.; MARUCCI, R. S. Flora fúngica contaminante de yerba mate estacionada. **Alimentación Latinoamericana**, Buenos Aires, n. 206, p. 23 – 32, 1995.

TURNER, S.; MANUELE, M. G.; DAVICINO, R.; FERRARO, G.; FILIP, R.; ANESINI, C. Effect of caffeine on the secretion of peroxidase in rat submandibular gland: A study of its mechanism of action. **Archives of Oral Biology**, v. 54, p. 179–184, 2009.

UFSC. Universidade Federal de Santa Catarina (Florianópolis, SC). Amante, E. R.; Prudência, E. S.; Zanelatto, A. **Xarope de Erva-Mate**. Br. n. PI0203157-4, 26 jul., 2002.

VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n 2, p. 184–189, 2003.

VALDUGA, A. T. **Uso sustentado e processamento de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (Erva-mate)**. 2002, 216 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2002.

VALDUGA, E. **Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* Saint Hilarie e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate**. 1995, 119f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) –, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1995.

VEIGAS JUNIOR, C.; BOLZANI, V. DA S.; FURLAN, M.; FRAGA, C. A. M.; BARREIRO, E. J. Produtos Naturais como Candidatos a Fármacos Úteis no Tratamento do Mal de Alzheimer. **Química Nova**, v. 27, p. 655–660, 2004.

VICTORIA, C.G.; MUÑOZ, N.; DAY, N.E.; BARCELOS, L.B.; PECCIN, D.A.; BRAGA, N.M. Hot beverages and esophageal cancer in southern Brazil: a case-control study. **International Journal of Cancer**, v.39, p.710–716, 1987.

VIDOR, M. A.; RUIZ, C. P.; MORENO, S. M.; FLOSS, P. A. Marcadores moleculares em estudos de caracterização de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil): o sabor. **Ciência Rural**, v. 32 n. 3, 2002. 8 p.

VIEIRA, M. A.; ROVARIS, A. A.; MARASCHIN, M.; SIMAS, K. N. de.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTÁ, R.; AMBONI, R. D. M. C.; PEDRO L. M. BARRETO, P. L. B.; AMANTE, E. R. Chemical Characterization of Candy Made of Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4637–4642, 2008.

WANASUNDARA, U.; AMAROWICZ, R.; SHAHIDI, F. Isolation and identification of an antioxidative component in canola. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1285-1290, 1994.

WINK, M. Introduction. Biochemistry, role and biotechnology of secondary metabolites. In: **Biochemistry of plant secondary metabolism. Annual Plant reviews**. Sheffield Academic Press and CRC press, v.2, p. 1-16, 1999.

YAO, L. H.; JIANG, Y.M.; SHI,J.; TOMÁS-BARBERÁN, F. A.; DATTA, N.; SINGANUSONG, R.; CHEN, S.S. Flavonoids in food and their health benefits. **Plant foods for human nutrition**, v. 59, p. 113 – 122, 2004.

ZAMBONI, S.; Óleos essenciais. **Revista Brasileira de Química**, v. 575, p. 106 – 109, 1983.

ZUIN, V. G.; MONTERO, L.; BAUER, C.; POPP, P. Stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. **Journal of Chromatography**, v. 1091, p. 2-10, 2005.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de apresentação oral e de resumo no *XIV Congreso Latinoamericano de Nutricionistas Dietistas – Un Compromiso Del Nutricionista Latinoamericano*, Viña del Mar, Chile, outubro de 2008 (ANEXO A).

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de dois resumos no *III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, Córdoba, Argentina, abril de 2009. (ANEXOS B e C)

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi analisar a microestrutura e a composição química da casca dos ramos de erva-mate com diâmetro maior que 10 mm e comparar com a composição química da folha “*in natura*” de erva-mate. As micrografias óticas e de fluorescência mostram as estruturas que compõem a casca e indicam a localização de parte dos seus compostos químicos. Esta investigação revelou que a concentração de fibras alimentares, zinco, cobre, ferro, manganês, cálcio e polifenóis totais foram significativamente superiores ao encontrado na folha, enquanto proteína, lipídio, potássio e taninos condensados foram encontrados em maior quantidade no tecido foliar. Referente à composição monossacarídica das amostras, os dados sugerem polímeros menos ramificados e mais insolúveis na casca, o que é coerente com a identificação de maior conteúdo de fibras insolúveis neste tecido. Glucose, xilose e arabinose, foram os monossacarídeos predominantes nos tecidos investigados, provavelmente devido à hidrólise da celulose e de xilanas. A presença de ácido urônico, ramnose, arabinose e galactose nas amostras, revela a existência de pectina e confirma a sua identificação na micrografia de fluorescência da casca. A composição dos óleos essenciais nas amostras apresentou grandes variações, existindo predominância do linalol na folha e do 10-metil-undecanoato de metila na casca.

Palavras-chaves: casca, *Ilex paraguariensis*, microscopia, composição química.

**CHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE
BARK RESIDUE FROM HARVESTING OF THE ERVA-MATE TREE (*Ilex
paraguariensis* A. St. Hil.)**

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the microstructure and chemical composition of the branches bark from the erva-mate tree ($\varnothing > 10$ mm) and compare its chemical composition with the “*in natura*” erva-mate leaf’s one. The optical and fluorescence microscopy analysis made possible to find out the structures that make up the bark and the location of part of its chemical components. This research showed that the concentration of dietary fiber; zinc; copper; iron; manganese; calcium and total polyphenols in the bark were significantly higher than the one found in the leaf. On the other hand, the protein, lipid, potassium and condensed tannins levels were higher in the leaf. The data from the monosaccharide composition samples suggests fewer branched and more insoluble polymers in the bark, which is consistent with the high quantity of insoluble fiber identified in this tissue. Glucose, xylose and arabinose were the predominant monosaccharides in the studied tissues. This happens probably due to the hydrolysis of cellulose and xylan. What is more, the identification of uronic acid, rhamnose, arabinose and galactose in the samples shows the presence of pectin and confirms its identification in fluorescence micrography of the bark. The essential oils analysis showed large variations in their compositions, having predominance of linalool in the leaf, and undecanoic acid 10-methyl-,methyl ester in the bark.

Keywords: bark, *Ilex paraguariensis*, chemical composition, microscopy.

1 INTRODUÇÃO

Resíduos agroindustriais, produzidos a partir da seleção e transformação de espécies vegetais para fins comerciais, são geralmente considerados de pequeno valor agregado e um problema, no que se refere ao seu destino. Entretanto, esses materiais poderiam, em muitos casos, representar uma abundante e econômica fonte de biomassa para diversos fins. A erva-mate ou mate (*Ilex paraguariensis*, A. St. Hil.) é uma espécie vegetal inserida neste contexto.

A *Ilex paraguariensis* é uma das principais plantas exploradas dentro do setor de extrativismo vegetal não madeireiro no Brasil, correspondendo a 225.957 toneladas no ano de 2007 (BRASIL, 2008). A sua industrialização restringe-se às folhas e pequenos ramos ($\varnothing < 10$ mm), que originam os principais produtos consumidos na forma de infusão, o chimarrão, o tererê e o chá mate. Durante a seleção da matéria-prima para o beneficiamento desses produtos, grande quantidade de resíduo agrícola é produzido e descartado no solo, correspondendo em torno de 5 t/ha de ramos ($\varnothing > 10$ mm).

Grande parte das pesquisas sobre erva-mate é realizada com o produto final, erva-mate para chimarrão, tererê, chá-mate; com as folhas canheadas (secas e fragmentadas) e folhas frescas. Os tecidos vegetais da erva-mate, descartados durante a colheita, são inexplorados (GOLDENBERG, 2002; RAMIREZ-MARES; CHANDRA; MEJIA, 2004; LUNCEFORD; GUGLIUCCI, 2005; MEJIA et al., 2005; MATSUBARA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; BASTOS et al., 2006a; BARBOZA, 2006; DELADINO et al., 2008; MACHADO et al., 2007; COELHO et al., 2007; GIULIAN et al., 2009). Com intuito de contribuir para futuras aplicações deste resíduo agroindustrial, este trabalho visa investigar a composição química e microestrutura da casca dos ramos com diâmetro maior que 10 mm e comparar com a composição química da folha “*in natura*”.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As amostras de ramos de erva-mate descartados no campo ($\varnothing > 10$ mm) e de folhas de erva-mate “*in natura*”, foram coletadas em agosto de 2007 (safra), no município de Catanduvas, localizado na região centro-oeste do estado de Santa Catarina, clima Cfb, latitude sul 27 °, longitude oeste 51° 40’ e altitude de 800 metros (DA CROCE; HIDA; FLOSS, 1994). Amostras foram coletadas de 30 árvores de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.), com vinte anos de idade e com última poda de colheita em 2005, plantadas em erval adensado em área de sub-bosque de floresta de araucárias (Figura 1). A coleta das amostras ocorreu de forma aleatória. Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico ou cromatográfico.



Figura 1 Sistema de cultivo adensado em área de sub-bosque de floresta de araucárias, Catanduvas – SC, agosto de 2007.

Fonte: acervo do autor (2007).

2.2 Preparo das amostras

As folhas foram secas em estufa com circulação de ar ($50 \pm 2^\circ$ C, 24 h), e trituradas até granulometria de 42 mesh em moinho de martelo (INBRAS-ERIEZ, modelo 15 A). As cascas foram removidas manualmente dos ramos de erva-mate e divididas em dois lotes: um lote com aproximadamente 300 mg de amostra para o estudo anatômico e um segundo lote com o restante da amostra de cascas, que foi seca e triturada da mesma maneira que as folhas (Figuras 2 e 3). As amostras secas foram embaladas a vácuo em sacos de polietileno de alta densidade (embaladora a vácuo

Selovac, modelo 200 B), submetidas a congelamento rápido em congelador de placas a $-40 \pm 2^\circ\text{C}$ (Frigostrella, modelo PF-5) e armazenadas em freezer a $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ até momento das análises.



Figura 2 Ramos (A) e casca (B) dos ramos de erva-mate.

Fonte: acervo do autor (2007).

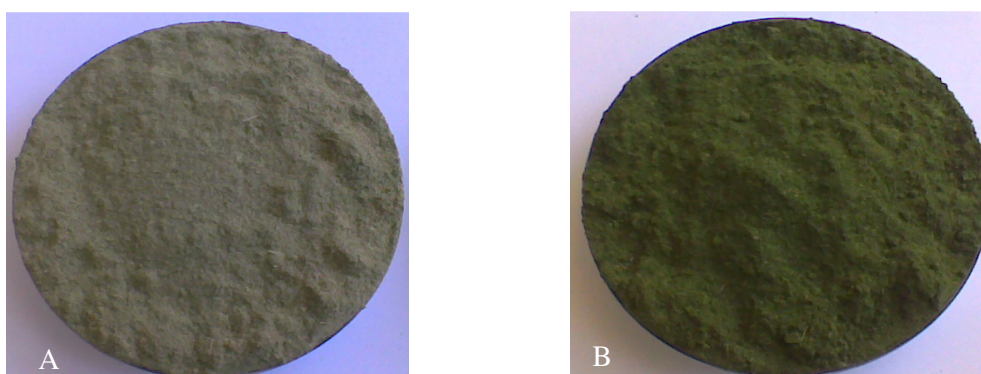


Figura 3 Cascas (A) e folhas (B) de erva-mate secas e trituradas.

Fonte: acervo do autor (2007).

2.3 Rendimento dos resíduos da colheita da erva-mate

O rendimento dos ramos de erva-mate foi determinado gravimetricamente pela relação entre a quantidade do material coletado pela indústria ervateira e a quantidade do material descartado durante a seleção da matéria-prima. O rendimento de cascas removidas dos ramos de erva-mate foi determinado através da relação entre a quantidade dos ramos descartados com e sem a casca.

2.4 Caracterização morfológica da casca da erva-mate

A análise anatômica da casca de erva-mate foi realizada por microscopia ótica e de fluorescência. A microscopia ótica foi realizada de acordo com a metodologia de Johansen (1940). Foram efetuados cortes transversais, a mão livre das cascas e os mesmos foram corados com verde malaquita, safranina (BURGER; RICHTER, 1991) e safranina seguido de azul astra (KRAUS et al., 1997). As lâminas foram montadas com glicerina diluída (50 %) e as observações das estruturas foram realizadas em microscópio Leica MPS 30 DMLS, sendo as imagens registradas em fotos digitalizadas.

Para a microscopia de fluorescência, as amostras de casca de erva-mate foram fixadas em solução de FAA 50 % (v/v) (formaldeído 37 %, ácido acético glacial p.a. e etanol 50 %) por 72 horas, desidratadas em concentrações crescentes de etanol (70 – 100 %, v/v), diafanizadas em xilol e incluídas em parafina (JOHANSEN, 1940). Os blocos de casca de erva-mate foram cortados em micrótomo Leica RM 2165, com espessura média de 6 μ m. Os cortes, hidratados em série alcoólica, foram avaliados em microscópio de fluorescência (Zeiss) quanto à fluorescência primária em radiação UV (λ : 350 nm). As amostras foram coradas com o fluorocromo laranja de acridina e observadas em comprimento de onda (λ) de excitação de 470 nm.

2.5 Composição química da casca e folha da erva-mate

A umidade foi determinada em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e a fração cinzas em forno mufla a $550 \pm 1^\circ\text{C}$. Fibras alimentares totais, solúveis e insolúveis foram determinadas pelo método enzimático-gravimétrico. A dosagem de nitrogênio total pelo método Kjeldahl foi utilizada para determinar o teor protéico (valor de nitrogênio x 6,25). A determinação lipídica foi realizada a partir do método de Soxhlet. Todas as análises seguiram as metodologias descritas pela *Association of Official Analytical Chemists*, métodos 925.09; 923.03; 991.43; 920.87 e 920.85, respectivamente (AOAC, 2005).

Os teores de minerais foram determinados segundo o método 985.35 descrito pela AOAC (2005). A concentração de cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu) da casca e folha de erva-mate foram determinadas a partir da digestão ácida das cinzas seguida pela análise em espectrofotometria de absorção atômica (Perkin-Elmer Analyst 300). Na determinação de Ca, óxido de lantânio foi adicionado na solução ácida e na solução padrão (1 % m/v) para evitar possíveis interferências

causadas por íons fosfatos. Potássio (K) e sódio (Na) foram determinados por fotometria de chama (B262 Micronal) com escala de leitura de 0 a 150 mg L⁻¹. Curvas de calibração com padrões de grau analítico foram utilizadas para quantificação dos minerais ($r^2 = 0,99$).

2.5.1. Determinação de lignina, açúcar total e ácido urônico

A concentração de lignina das amostras foi determinada pelo método de Klason (ADAMS, 1965). O filtrado proveniente da determinação do teor de lignina foi neutralizado com BaCO₃ (carbonato de bário) e centrifugado. O sobrenadante da centrifugação foi utilizado para a dosagem de açúcar total pelo método fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS et al., 1956) e para a dosagem de ácido urônico, segundo o método colorimétrico descrito por Filisetti-Cozzi e Carpita (1991).

Para a curva de calibração ($r^2 = 0,99$) das análises de açúcar total e ácido urônico foram utilizados glucose e ácido galacturônico como padrões, respectivamente.

2.5.2 Composição monossacarídica

A composição monossacarídica das amostras, em termos de açúcares neutros foram analisados por cromatografia líquido-gasosa (CLG) como acetatos de alditóis após hidrólise ácida (WOLFROM; THOMPSON, 1963a, 1963b). Para diferenciar as glicoses provenientes da celulose daquelas pertencentes às hemiceluloses, as hidrólises foram efetuadas em duas etapas de acordo com o método proposto por Morrison (1988). Os acetatos de alditóis resultantes foram analisados em cromatógrafo gasoso Hewlett Packard, modelo HP-5890 S II, equipado com uma coluna capilar DB-210 (30 m x 0,25 mm I.D., espessura de filme de 0,25 µm) a 220° C, e detector de ionização de chama (FID). A temperatura de 250° C foi utilizada para o injetor e para o detector. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste.

2.5.3 Determinação de polifenóis totais e taninos condensados

O Teor de Polifenóis Totais (PT) das amostras de casca e folha de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. foi determinado espectrofotometricamente de acordo com o método de Folin-Ciocalteu descrito por Singleton e Rossi (1965), com algumas

modificações. As amostras foram, separadamente, diluídas em solução de metanol (80:20; v/v), sonicadas (frequência 25 KHZ), em banho termostatizado (Maxi Clear 1650 A), por 10 minutos e filtradas. As diluições apropriadas dos extratos foram oxidadas pelo reagente Folin-Ciocalteu e a reação neutralizada com carbonato de sódio. A absorbância de cor azul resultante foi avaliada a 725 nm após 60 minutos, em espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi Modelo U-1800). Para a quantificação dos PT, foi construída curva de calibração utilizando ácido gálico, concentrações de 0,05 – 0,8 mg/mL ($r^2 = 0,99$). O teor de PT foi expresso em gramas de equivalentes de ácido gálico (EAG) por cem gramas de amostra em base seca.

O teor de taninos condensados foi determinado pelo método descrito por Prince, Scoyoc e Butler (1978). Alíquotas de 1 mL de diluições apropriadas das amostras em metanol acidificado foram colocadas em tubos de ensaio e adicionados de 5 mL do reagente vanilina. O material foi mantido ao abrigo da luz por 20 minutos e as medidas das absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro a 500 nm. A quantificação foi baseada na curva de calibração construída com concentrações de 0,3 a 10 mg/mL ($r^2 = 0,99$) de uma solução de catequina. O teor de taninos foi expresso em gramas de equivalentes de catequina por cem gramas de base seca.

2.5.4 Determinação de óleos essenciais

Amostras de casca (50 g) e folha (100g) de erva-mate foram, separadamente, diluídas com 750 mL de água destilada e submetidas a hidrodestilação por 2h em aparato modificado de Clevenger (Figura 4) (GOTLIEB; MAGALHÃES, 1960). A extração foi conduzida em triplicata. O volume de óleo obtido foi isolado com diclorometano, sendo empregado sulfato de magnésio anidro para remover qualquer excesso de água. Foi realizada filtração gravimétrica e concentração dos voláteis pela evaporação do diclorometano com o uso de gás nitrogênio.

O óleo essencial obtido de cada amostra foi submetido à análise em Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrômetro de Massa (CG-EM). O rendimento foi calculado a partir de extrações em triplicata, com base no peso seco das amostras (JANTAN et al., 2005; REHMAN et al., 2008).

As análises para os compostos voláteis da casca e folha da erva-mate foram realizadas com o emprego de um cromatógrafo gasoso (Varian, CP-3800) acoplado a um espectrômetro de massa (Saturn 2000R). O cromatógrafo foi equipado com coluna

capilar CP-Sil 8CB Low Bleed LMS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), injetor a 250°C e o detector a 280°C. Hélio foi usado como gás de arraste com vazão de 1 mL/min. O volume injetado da amostra (0,5 μ L) foi conduzido no modo split/ 1:100, tempo de corrida de 60 min., empregando-se a seguinte rampa de aquecimento: temperatura inicial 110°C, seguido de aquecimento a uma taxa de 5°C/min., até 280°C. Os espectros de massa foram adquiridos através de energia de ionização de 70 eV. As concentrações dos componentes foram calculadas com base nas áreas dos picos no cromatograma, seguindo a ordem de eluição da coluna.

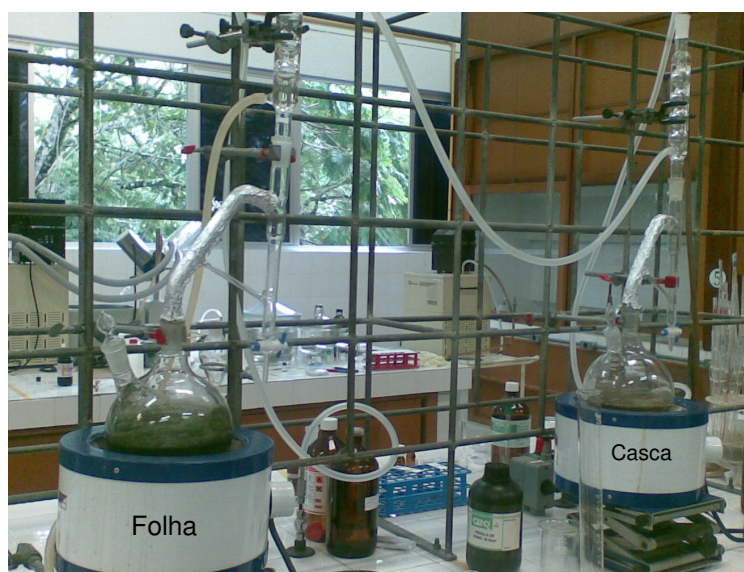


Figura 4 - Extrator Clevenger modificado utilizado para a extração do óleo essencial da casca e folha da erva-mate por hidrodestilação.

Fonte: acervo do autor, 2008.

2.5.4.1 Identificação dos compostos voláteis

A identificação dos compostos voláteis foi baseada na comparação dos espectros de massa obtidos, com aqueles existentes na base de dados do espectrômetro de massa (biblioteca NIST 05) e através dos índices aritméticos de retenção calculados (IA calculado) para comparação com os valores publicados (IA teórico) (ADAMS, 2007). Os índices aritméticos de retenção foram calculados (IA calculado) a partir dos tempos de retenção dos componentes dos óleos e aqueles de uma série homóloga de *n*-alcanos (C₁₀-C₂₅).

2.6 Análise estatística

Foi realizado, exceto para a composição monossacarídica em CLG e composição dos óleos essenciais por CG-EM, o teste-t para identificar diferenças significativas entre as médias ao nível de significância de 5 %. A Análise de variância (ANOVA) ao nível de 5 % de significância foi empregada para determinar o coeficiente de variação (CV %). As análises foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados como média \pm desvio-padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise morfológica da casca da erva-mate

De acordo com Burger e Richter (1991), a casca é constituída interiormente pelo floema, e exteriormente pelo córtex, periderme e ritidoma, tecidos que revestem o tronco. Os mesmos autores relatam que a casca é de grande importância na identificação de árvores e o seu estudo contribui enormemente para a distinção de espécies semelhantes. Além do armazenamento e condução de nutrientes exercidos pelo floema, a casca tem como função proteger o vegetal contra o ressecamento, ataques fúngicos, injúrias mecânicas e variações climáticas.

Segundo Mauser (1988), devido às diversas funções dos tecidos que compõem a casca, é de se esperar uma diversidade de tamanhos, formas e de constituintes químicos da parede celular. A casca do caule de erva-mate, em secção transversal (Figura 5), apresenta sequencialmente de fora para dentro os seguintes tecidos: periderme, córtex parenquimático, esclerênquima, floema secundário e câmbio vascular. Entretanto, pode-se observar ainda uma pequena parte do xilema secundário que pode ser removido junto aos demais tecidos. Eventualmente, observa-se a ocorrência de lenticelas (Figura 10), que correspondem a áreas elevadas ovais ou alongadas, importantes para a troca de gases através da periderme (FAHN, 1990; APEZZATO-da-GLÓRIA; CARMELO-GUERREIRO, 2003).

O felogênio se instala em camadas subepidérmicas (Figura 6). Sua atividade resulta na formação de células com parede suberizada externamente (súber) e células parenquimáticas internamente (feloderme), como comumente ocorre em espécies arbóreas (ESAÚ, 1977; MAUSER, 1988; APEZZATO-da-GLÓRIA; CARMELO-GUERREIRO, 2003).

O córtex apresenta-se constituído de várias camadas de células parenquimáticas com paredes primárias espessadas (Figuras 5). Dispersos entre as células parenquimáticas observa-se algumas células pétreas (Figura 7), tais células normalmente se diferenciam a partir das células parenquimáticas (MAUSER, 1988).

Em seguida, ocorre uma faixa contínua de esclerênquima (Figuras 5, 10) que provavelmente se formou a partir do floema primário, conforme descrito para outras espécies com crescimento secundário (APEZZATO-da-GLÓRIA; CARMELO-GUERREIRO, 2003), que têm propriedades de proteção química e suporte mecânico

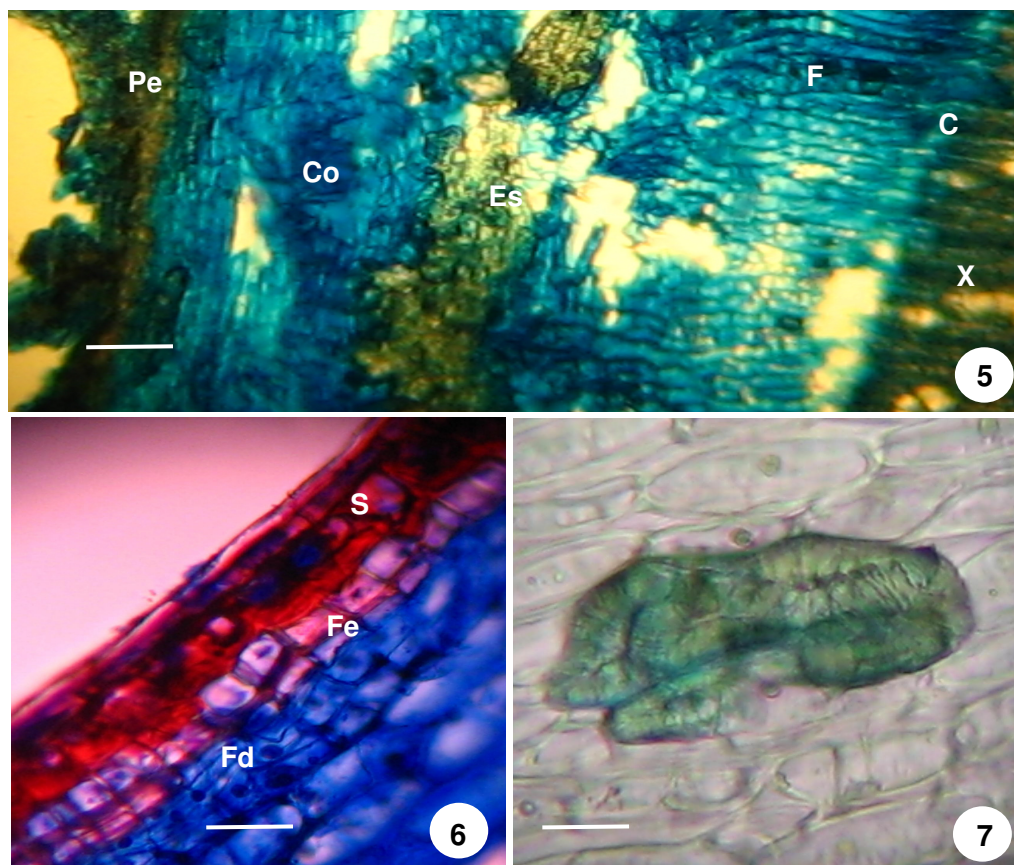
(TRIGIANO; GRAY; 2005; RUDALL; 2007). O câmbio vascular (Figura 5) está constituído por uma faixa de células que originam o floema secundário externamente e o xilema secundário internamente (MAUSETH 1988; OLIVEIRA; AKISUE; AKISUE, 1998; APEZZATO-da-GLÓRIA; CARMELO-GUERREIRO, 2003).

A parede celular apresenta na sua constituição principalmente polissacarídeos (celulose, hemicelulose e pectinas), entretanto, outros compostos como proteínas, suberina, cutina, sílica e ainda compostos fenólicos, tais como a lignina e ésteres fenólicos podem ocorrer (MAUSETH, 1988; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001). Através da microscopia de fluorescência (Figuras 8-9), pode-se verificar a existência de fluorescência primária ou autofluorescência na casca dos ramos de erva-mate, o que provavelmente indica a presença de compostos fenólicos nas células do súber e do esclerênquima. De acordo com Brien e McCully (1981), algumas substâncias como os compostos fenólicos, emitem fluorescência natural ao serem irradiados com excitação específica. Entretanto, a presença desses compostos só pode ser certificada após análise química. A distribuição dos compostos fenólicos em tecidos vegetais normalmente não é uniforme, já que os tecidos mais externos podem apresentar maior concentração de polifenóis comparados aos tecidos de camadas mais internas (SIMON et al., 1992; BENGOCHEA et al., 1997; NACZK; SHAHIDI, 2006).

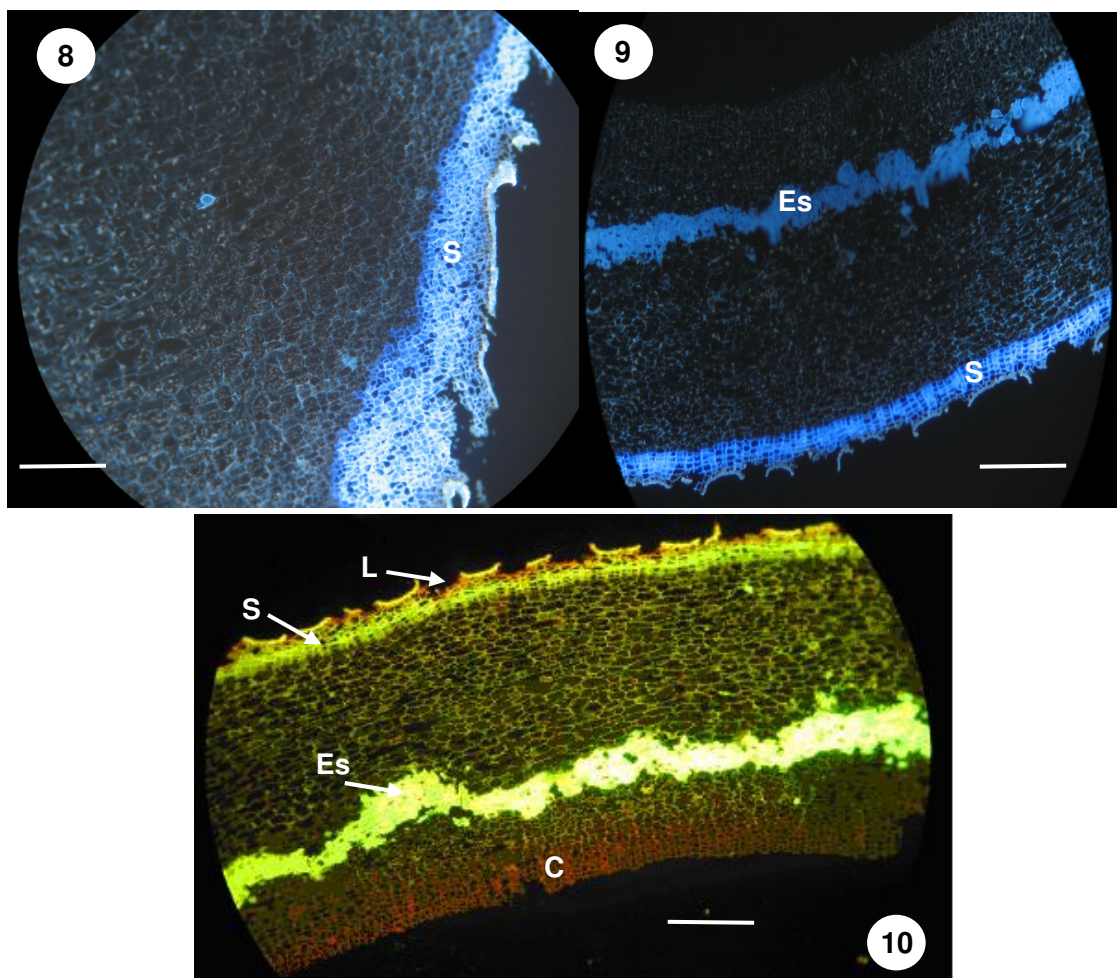
Os polifenóis compreendem a um amplo grupo de compostos, responsáveis por uma grande diversidade de funções. Eles podem estar presentes na maioria dos tecidos vegetais e ser de grande importância para o suporte do material celular. Contribuem para formar a estrutura da parede celular, principalmente, quando se refere aos constituintes poliméricos, como a lignina em paredes secundárias, mas também quando se refere aos derivados dos ácidos hidroxicinâmicos, esses, interligados aos polissacarídeos em paredes celulares primárias de monocotiledôneas. Sendo assim, como a árvore erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) é uma planta dicotiledônea, os polifenóis tendem a estar associados à parede celular, predominantemente, como estruturas poliméricas. Nas paredes celulares, ligninas estão interligadas aos polissacarídeos por ligações éster e éter (CLIFFORD, 2000; VRIESMANN et al., 2004).

Na Figura 10, a micrografia de fluorescência mostra a reação dos tecidos da casca de erva-mate quando corados com laranja de acridina. A coloração verde nas células do súber e do esclerênquima indica a presença de lignina e a coloração vermelha na região do floema e câmbio vascular indica a presença de substâncias pécicas

(BRIEN; McCULLY, 1981). Deste modo, os compostos fenólicos indicados pela fluorescência primária podem estar interligados (*cross-links*) com os polissacarídeos da parede celular. Moraes et al. (1999), após estudarem polifenóis e lignina na madeira da *Astronium urundeuva*, também sugerem uma forte associação entre lignina e compostos tânicos condensados. Entretanto, uma padronização dos detalhes ligados ao acúmulo de polifenóis nos tecidos vegetais não é totalmente conhecida (KUSUMOTO; SUZUKI, 2003).



Figuras 5-7. Micrografias óticas de secções transversais da casca do caule ($\varnothing > 10$ mm) de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **5.** Vista geral, casca corada com safranina seguido de astra blue. Observam-se periderme, córtex parenquimático, faixa de esclerênquima, floema secundário, câmbio vascular e xilema secundário. Escala: 100 μ m. **6.** Detalhe da periderme, destacando o súber corado com safranina, evidenciando a suberina, felogênio e feloderme. Escala: 20 μ m. **7.** Célula pétrea, corada com verde malaquita indicando presença de lignina, localizada entre as células do parênquima cortical. Observa-se a parede da célula pétrea bem espessada e lúmen reduzido. Escala: 20 μ m. Legenda: Pe: periderme; Co: córtex parenquimático; Es: faixa de esclerênquima; F: floema secundário; C: câmbio vascular; X: xilema secundário; S: súber; Fe: felogênio; Fd: feloderme.



Figuras 8-10. Micrografias de fluorescência da casca do caule ($\varnothing > 10$ mm) de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Escala: 150 μ m. **8-9.** Fluorescência primária. **8.** Secção longitudinal. **9.** Secção transversal. Sugere presença de compostos fenólicos nas células do súber e esclerênquima. **10.** Secção transversal corada com laranja de acridina. Cor verde indica presença de lignina nas células do súber e esclerênquima e cor vermelha indica presença de substâncias pécéticas nas células do floema e câmbio vascular. Legenda: S: súber; Es: faixa de esclerênquima; L: lenticela; F: floema secundário; C: câmbio vascular.

No súber (Figura 6), além da lignina observa-se suberina, estrutura complexa que forma uma barreira preventiva à perda de água e outras moléculas (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; FRANKE et al., 2005).

Tecidos suberizados são encontrados nas camadas de periderme, exemplo das cascas. Importantes para a proteção mecânica, uma vez que formam uma barreira preventiva à perda de água e nutrientes e protegem contra a ação de radiação e invasão por patógenos (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001).

A partir da análise morfológica foi possível conhecer as estruturas que compõem a casca de erva-mate e a localização de alguns dos seus constituintes químicos.

Observa-se que compostos fenólicos tendem a estar associados ao esclerênquima e ao súber da casca da *Ilex paraguariensis*, estando ligados às fontes de fibras alimentares, como a celulose e a hemicelulose.

3.2 Rendimento e composição química

Durante a coleta da matéria-prima, observou-se que uma planta fornece aproximadamente 9 Kg de folhas e ramos destinados a indústria e há o descarte no campo em média de 2 Kg de ramos com diâmetro menor que 10 mm (22,22 % m/m). O rendimento médio de casca removida destes ramos foi de aproximadamente 27 % m/m.

A composição química da casca e folha de erva-mate está apresentada na Tabela 1. Não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) para o teor de resíduo mineral fixo, açúcar total, lignina e ácido urônico entre as amostras. O conteúdo de umidade, proteína e lipídio foi significativamente menor na casca, comparado à folha ($p < 0,05$). Valores que estão de acordo com o conteúdo de proteína (14,49 %) e lipídio (6,76 %) determinados por Esmelindro et al. (2002) para a folha “*in natura*”. Referente à casca, os teores desses dois macronutrientes, proteína e lipídio, foram similares aos determinados no resíduo gerado na etapa de trituração da erva-mate (pó do mate), proteína, 9,77 % e lipídio, 3,76 % (VIEIRA et al., 2008).

Casca e folha de erva-mate apresentaram elevada concentração de cinzas, 6,26 e 6,22 %, respectivamente (Tabela 1). O teor de cinzas da folha foi similar aos valores encontrados na literatura, que correspondem a uma faixa de 4,97 a 7,50 % (ESMELINDRO et al., 2002; JACQUES et al., 2007). Jacques et al. (2007) observaram um aumento na quantidade de cinzas totais em plantas de erva-mate cultivadas à sombra, como é o caso das plantas utilizadas para este estudo, o que reflete em um maior conteúdo de minerais. O conteúdo de minerais da folha e casca da *I. paraguariensis* apresentado na Tabela 1, mostrou teor de Zn, Fe, Cu, Mn e Ca significativamente superior na casca em relação a folha ($p < 0,05$). Não foi encontrada diferença significativa ($p > 0,05$) para o teor de Na entre as amostras e o mineral K foi superior na folha.

Tablela 1 Composição química da casca e folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base seca).

Componentes	Casca	Folha
Umidade (g/100g)	5,48 ± 0,05 ^b	5,82 ± 0,08 ^a
Resíduo mineral fixo (g/100g)	6,26 ± 0,12 ^a	6,22 ± 0,11 ^a
Proteína (nitrogênio total)* (g/100g)	8,81 ± 0,20 ^b	14,38 ± 0,20 ^a
Lipídio (g/100g)	3,01 ± 0,04 ^b	7,12 ± 0,12 ^a
Açúcar total (g/100g)	25,9 ± 1,18 ^a	27,2 ± 2,15 ^a
Lignina (g/100g)	25,26 ± 1,27 ^a	28,68 ± 2,20 ^a
Ácido urônico (g/100g)	4,95 ± 0,52 ^a	4,48 ± 0,28 ^a
Fibra alimentar insolúvel (g/100g)	44,09 ± 0,15 ^a	32,62 ± 0,85 ^b
Fibra alimentar solúvel (g/100g)	10,52 ± 0,23 ^a	7,18 ± 0,07 ^b
Fibra alimentar total (g/100g)	54,61 ± 0,39 ^a	39,81 ± 0,91 ^b
Zinco (mg/100g)	7,67 ± 0,09 ^a	3,01 ± 0,29 ^b
Ferro (mg/100g)	11,34 ± 0,23 ^a	1,98 ± 0,22 ^b
Cobre (mg/100g)	1,34 ± 0,02 ^a	0,95 ± 0,08 ^b
Manganês (mg/100g)	30,71 ± 1,33 ^a	19,29 ± 0,05 ^b
Cálcio (mg/100g)	1094,53 ± 39,60 ^a	750,04 ± 27,95 ^b
Sódio (mg/100g)	10,74 ± 0,74 ^a	9,23 ± 0,15 ^a
Potássio (mg/100g)	1087,13 ± 18,03 ^b	1208,13 ± 5,68 ^a

CV % < 3, 4. Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

* Valor de nitrogênio x 6,25.

Com exceção do Fe, a concentração dos minerais identificados na folha foi similar ao encontrado por demais pesquisadores. Estes compostos têm apresentado considerável variação em termos de quantidade, visto a composição mineral ser extremamente influenciada pela luminosidade, idade da planta, além do solo e de fatores climáticos (REISSMANN et al., 1994; RACHWAL et al., 2002; REISSMANN; CARNEIRO, 2004; CARNEIRO; REISSMANN; MARQUES, 2006; JACQUES et al., 2007).

Os minerais identificados em maior concentração nas amostras foram Ca e K. Elementos também identificados em maior quantidade em pesquisas anteriores com a

folha de erva-mate *in natura* (REISSMANN et al., 1994); produtos comerciais à base de erva-mate (GIULIAN et al., 2007) e no pó do mate (VIEIRA et al., 2008). Entretanto, o teor de cálcio do resíduo, casca da *I. paraguariensis*, foi superior ($p < 0,05$) ao da folha e similar ao encontrado na casca de canela (*Cinnamomun zeyalnicun*), muito utilizada como condimento e chá, e conhecida por sua elevada concentração de cálcio, aproximadamente, 1157,36 mg/100g (Al-NUMAIR et al., 2007).

Os teores de sódio encontrados na casca (10,74 mg/100g) e folha (9,23 mg/100g) de erva-mate foram menores que os valores encontrados no pó de café, chocolate em pó e em farinhas de cereais (PEDROSO, 2003).

Referente ao cobre, alimentos que contêm níveis de 0,3 a 2 mg/100g desse mineral são considerados alimentos ricos em cobre, como é o caso do pó de cacau (TURNLUND, 2003), bem como a folha e a casca de erva-mate, que apresentaram valores iguais a 0,95 mg/100g e 1,34 mg/100g, respectivamente.

Os valores de zinco encontrados para a casca (7,67 mg/100g) e folha (3,01 mg/100g) estão em concentrações maiores que o teor de Zn observado na casca de canela, chá verde e chá preto (CABRERA; GIMENEZ; LÓPEZ, 2003; AL-NUMAIR et al., 2007).

De um modo geral, a casca e a folha “*in natura*”, revelam-se como boas fontes alimentares de minerais essenciais para o metabolismo de organismos vivos (HEINRICHS; MALAVOLTA, 2001), tendo a casca se destacado em relação a folha.

Fibra alimentar total foi o principal componente das amostras (Tabela 1). A concentração de fibra alimentar total, bem como de fibra solúvel e insolúvel foram significativamente superiores na casca, comparado à folha ($p < 0,05$). O conteúdo de fibra alimentar total da casca (54,61 %) foi maior que os valores reportados para a erva-mate comercial (21,89 %) e folhas de erva-mate “*in natura*” (21,10 %) (ESMELINDRO et al., 2002). Entretanto, os resultados para a casca foram similares ao encontrado para o resíduo gerado na etapa de trituração do mate (59,14 %) (VIEIRA et al., 2008).

Os valores para este constituinte nas amostras são maiores que o relatado para outros alimentos reconhecidos como ricos em fibra, tais como a quinoa (*Chenopodium quinoa*) (GLORIO et al., 2008) e farelos de trigo, de arroz e de cevada (SUDHA; VETRIMANI; LEELEVATHI, 2007). Os efeitos das fibras alimentares na saúde humana são amplamente reportados, como por exemplo, contribuição para regular a função intestinal, atenuação do nível sérico de colesterol e glicose e na proteção contra

o câncer de cólon (CHANDALIA et al., 2000; AACC, 2001; MARLETT et al., 2002; ESPOSITO et al., 2005; MEHTA, 2005; REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-REYEZ, 2008; MELETIS; ZABRISKIE, 2008; SREERAMA; SASIKALA; PRATAPE, 2008).

Na casca e na folha em estudo foi observada considerável proporção de fibra alimentar insolúvel (81 e 82 %, respectivamente) em relação à fibra alimentar total, estando de acordo com a composição, das cascas e folhas de árvores em geral (REDDY; YANG, 2005; SIMAS, 2008). Devido à elevada concentração de fibra, o teor de lignina foi determinado em ambas as amostras (Tabela 1). O conteúdo de lignina na casca e na folha “*in natura*” de erva-mate foram semelhantes e confirmam a presença de parede secundária, conforme esperado para estes tecidos. O predomínio de fibra alimentar insolúvel condiz com o maior teor de lignina, 25,3 % e 28,7 % e o baixo teor de ácido urônico 4,5 % e 5 % (Tabela 1) para a casca e folha, respectivamente. A concentração de lignina é semelhante ao da casca de eucalipto (26,8 %) reportado por Silva et al. (2008). Este composto está presente em tecido de árvores e produtos agrícolas, bem como em uma ampla variedade de produtos alimentares, com destaque para os farelos de cereais (VIRNARDELL; UGARTONDO; MITJANS, 2008). A lignina tem sido definida como um polímero derivado de unidades fenilpropanoides (C_6C_3) repetidas de forma irregular, não estando totalmente esclarecida a sua estrutura (SILVA et al., 2008).

Além de agregar os benefícios de fibra insolúvel, estudos têm demonstrado que a lignina possui poder antioxidante, por inibir a atividade de enzimas responsáveis pela formação de radicais superóxido e impedir o crescimento e a viabilidade de células cancerígenas (LU; CHU; GAU, 1998; MITJANS; VINARDELL, 2005; VINARDEL; UGARTONDO; MITJANS, 2008).

Os valores de fibra alimentar e lignina para a casca da *I. paraguariensis* estão de acordo com Reddy e Yang (2005), que consideram os resíduos agroindustriais recursos renováveis, disponíveis em abundância e de valor limitado. Considerados subprodutos normalmente constituídos por material lignocelulósico, representando uma das principais fontes destes compostos.

3.3 Composição monossacarídica

Para investigar a composição da parede celular total, as cascas e folhas de erva-mate foram submetidas à hidrólise ácida e os produtos de hidrólise foram analisados por CLG na forma de acetatos de alditol.

A hidrólise seguiu o procedimento proposto por Morrison (1988) para parede celular lignificada. Segundo Morrison (1988), o método permite distinguir as glicoses da hemicelulose e da celulose. O procedimento foi realizado em duas etapas (A e B): na etapa A foram liberados os monossacarídeos das hemiceluloses e na etapa B a celulose foi hidrolisada. Considerando-se a composição total da parede celular, os resultados obtidos para as folhas de erva-mate (Tabela 2) revelaram proporções de açúcares neutros semelhantes aos da parede celular de folhas de *Alibertia myrcifolia* (BRAGA; PESSONI; DIETRICH, 1998).

Tabela 2 Composição monossacarídica* (mol %) da casca e folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base seca).

	Folha A	Folha B	Casca A	Casca B
Ramnose	3,2	4,8	4,0	2,6
Fucose	0,5	0,6	2,6	0,5
Arabinose	36,4	22,1	34,3	22,5
Xilose	13,0	12,6	13,5	21,4
Manose	6,6	2,7	7,2	3,3
Galactose	4,8	10,3	7,0	7,7
Glucose	35,5	49,9	31,4	42,0

A = corresponde ao resultado da etapa de hidrólise que libera os monossacarídeos que compõem as hemiceluloses.

B = corresponde ao resultado da etapa de hidrólise que libera a glucose da celulose.

* Derivados de acetato alditóis analisados por CLG.

A composição monossacarídica obtida após a etapa A de hidrólise das cascas e folhas de erva-mate mostrou resultados semelhantes (Tabela 2). A presença de ramnose, arabinose e galactose indica a presença de substâncias pécicas em ambas as amostras. O conteúdo de ramnose foi ligeiramente maior para a casca, sugerindo um discreto

aumento de pectinas em relação às folhas de erva-mate, o que condiz com a menor concentração de fibra alimentar solúvel na folha (Tabela 1). O ácido urônico (Tabela 1), determinado por método colorimétrico, confirma a presença de pectinas, tais como galacturonanas e ramnogalacturonanas. Considerando-se os elevados percentuais de arabinose encontrados, pode-se sugerir que as ramnogalacturonanas estão preferencialmente substituídas por arabinanas do que por galactanas ou arabinogalactanas (MIGNÉ; PRENSIER; GRENT, 1994; MELLINGER, 2006).

Entre os monossacarídeos típicos de hemiceluloses foram detectados glucose, xilose, galactose e fucose, tipicamente encontrados em xiloglucanas. A casca apresentou conteúdo maior de fucose e galactose, embora os conteúdos de glucose e xilose tenham sido semelhantes. A presença de manose pode ser atribuída a hemiceluloses como mananas, galactomananas, glucomananas ou galactoglucomananas.

Como esperado, a glucose, proveniente da celulose, foi o produto de hidrólise predominante da etapa B, entretanto, outros monossacarídeos foram detectados em menores proporções, indicando que nem todas as hemiceluloses foram hidrolisadas na etapa A. Depois da glucose, a xilose e arabinose foram os monossacarídeos predominantes, provavelmente devido à hidrólise de xilanas provenientes da parede secundária. As xilanas são os polissacarídeos mais representativos da parede celular secundária de plantas terrestres superiores, sendo que a lignificação dos tecidos promove aumento do conteúdo de xilanas (MIGNÉ; PRENSIER; GRENT, 1994). De acordo com a Tabela 2, o conteúdo de xilose da folha foi menor ao encontrado para as cascas de erva-mate, sugerindo polímeros menos ramificados e mais insolúveis neste último material ou ainda uma maior quantidade desta fibra insolúvel na casca. Estes resultados estão de acordo com o maior conteúdo de fibras insolúveis na casca (Tabela 1).

Investigações quanto à composição de açúcares neutros dos constituintes da parede celular, como a celulose e a hemicelulose, podem contribuir para a autenticidade da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Entretanto, estas investigações são ainda muito escassas, sendo este estudo pioneiro na caracterização de açúcares neutros nas folhas e cascas desta planta. Estudos complementares são requeridos para elucidar aspectos estruturais e físico-químicos dos polissacarídeos presentes, os quais podem contribuir para detectar a sua funcionalidade para a saúde humana e aplicação industrial.

3.4 Conteúdo de polifenóis totais e taninos condensados

O conteúdo de polifenóis totais (PT) e de taninos condensados encontrados na casca e folha da erva-mate estão demonstrados na Tabela 3. A concentração de PT foi significativamente superior na casca (17,50 g/100g) comparado à folha (5,21 g/100g) ($p < 0,05$) e a concentração de taninos, contrário aos resultados para PT, foi inferior na casca (0,20 g/100g) em relação à folha (1,15 g/100g).

Tabela 3 Conteúdo de polifenóis totais (g/100g em equivalentes de ácido gálico) e taninos condensados (g/100g em equivalentes de catequina) da casca e da folha “*in natura*” da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (base peso seco).

	Casca	Folha
Polifenóis totais (g/100g)	17,50 \pm 0,66 ^a	5,21 \pm 0,31 ^b
Taninos condensados (g/100g)	0,20 \pm 0,037 ^b	1,15 \pm 0,10 ^a

CV % < 10, 9. Valores médios \pm DP de determinações em triplicata.

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Os resultados para o teor de polifenóis totais estão de acordo com os obtidos por Wang, Li e Zu, (2005) e Chunlong et al. (2008). Estes pesquisadores avaliaram a concentração de polifenóis totais em diferentes partes (casca, folha e ramo) de *Larix gmelinii* e *Populus euphratica*, respectivamente, e a maior concentração foi observada na casca. Estes autores mostraram variação dos polifenóis totais entre as diferentes partes de uma mesma planta e sugerem que as mesmas tendem a sintetizar e armazenar mais compostos fenólicos em tecidos epidérmicos. Compostos de defesa da planta, que podem contribuir na proteção contra processos oxidativos no organismo humano; podendo ser utilizados para a conservação de produtos alimentares e em diversos segmentos industriais (VITAL et al., 2004; BASTOS et al., 2006^a; HECK; MEJIA, 2007; ROCKENBACH et al., 2007).

Os valores encontrados para taninos condensados na casca e folha da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. foram menores que os determinados por Al Numair et al. (2007) em casca de canela (0,65-2,18 g/100g), por Llobera e Cañellas (2007) em subproduto do beneficiamento de uvas tintas vermelhas Manto Negro (10,3 – 22,3

g/100g) e por Gurbuz (2007) para folhas de diversas variedades de *Vitis vinifera* (6,41 – 10,58%).

Estes resultados estão de acordo com a literatura, onde diferentes autores afirmam que as cascas de diversas espécies de árvores são conhecidas por conterem compostos bioativos de considerável valor para exploração. Além disso, os resultados apresentados são coerentes com a descrição da análise de fluorescência da casca de erva-mate, que sugere a presença desses compostos neste tecido. Matérias-primas ricas em compostos fenólicos e fibras podem ser utilizadas como ingredientes para diversos setores industriais, como de alimentos, indústrias químicas e de fármacos (KÄHKÖNEN et al., 1999; PIETARINEN; AHOTUPA; HOLMBOM, 2006; LLOBERA; CAÑELLAS, 2007).

3.5 Óleos essenciais

Além dos polifenóis, outros metabólitos secundários de significativo interesse industrial são os óleos essenciais, entretanto, não há constatação na literatura de pesquisas com erva-mate relacionadas à caracterização dos óleos essenciais da casca, bem como da folha “*in natura*”.

O rendimento de compostos voláteis para a casca e folha de erva-mate foi de 0,01 %. Estas substâncias têm solubilidade limitada em água, mas suficiente para aromatizar soluções aquosas, podendo estar relacionadas, mesmo quando presentes em pequenas concentrações nos tecidos vegetais, com as características sensoriais e propriedades terapêuticas no material que os contém (SIMÕES; SPITZER, 2004; HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007). Na Tabela 4 estão relacionados os constituintes identificados, com suas respectivas concentrações e índices aritméticos da literatura (IA teórico). As análises qualitativas e quantitativas dos óleos essenciais das amostras de erva-mate permitiram a identificação de 18 constituintes majoritários, que representam aproximadamente 68,8 – 74 % dos constituintes dos óleos essenciais obtidos nas amostras. Todas as amostras, folha e casca, apresentaram predomínio de compostos terpênicos, representados por 1 monoterpeno (linalol) e 5 sesquiterpenos e de compostos da classe dos ésteres, total de 7 constituintes (Tabela 4).

A análise química do óleo essencial da casca da erva-mate levou à identificação de 12 compostos, representando 68,8 % da fração óleo. Dos compostos analisados foi encontrado o composto monoterpeno (linalol) que perfaz 12,4 % do óleo analisado; 3

sesquiterpenos (álcool láurico, himachaleno, e cariofileno) que perfazem juntos 13,6 % dos constituintes do óleo, além de 6 ésteres (decanoato de metila, 10-metil-undecanoato de metila, 12-metil-tridecanoato de metila, 14-metil-pentadecanoato de metila, 7-metil-octadecenoato de metila e diéster do ácido ftálico), correspondentes a 38,2 % do óleo essencial da casca de erva-mate.

Tabela 4 Composição percentual do óleo essencial da casca e da folha da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil.

Constituinte	IA teórico ^a	Casca (%)	Folha (%)
2-Hexenal	846		7,1
2,4-Heptadienal	1005		3,8
Linalol	1095	12,4	24,3
Salicilato de metila	1190		2,8
α -terpeniol	1186	2,2	
Safrol	1285	2,4	
Decanoato de metila	1323	2,1	
<i>Trans</i> Damascenona	1380		3,3
Cariofileno	1417	2,4	3,3
<i>Trans</i> - α -Bergamoteno	1432		2,4
Álcool láurico	1469	8,0	
<i>Trans</i> - β -Ionona	1485		3,9
Himachaleno*	B1499/1476	3,2	5,0
10-metil-undecanoato de metila **	NE	20,9	15,1
12-metil-tridecanoato de metila **	NE	4,7	
14-metil-pentadecanoato de metila **	NE	1,3	3,0
7-octadecenoato de metila **	NE	2,3	
Diéster do ácido ftálico ***	-	6,9	
Σ		68,8	74

^a = Índice Aritmético de Retenção da literatura (IA teórico)

*Isômero não definido.

**NE = Não encontrado.

*** Diéster do ácido ftálico: substância não definida, não há como associar IA teórico.

A amostra de folha apresentou 11 compostos, representando 74 % da fração óleo, sendo encontrados o composto monoterpêno (linalol), que representa o composto majoritário com 24,3 % da fração óleo; além de 4 compostos sesquiterpênicos (*trans*- β -ionona, himachaleno, cariofileno e *trans*- α -bergamoteno), que perfazem juntos 14,6 % do óleo e 3 ésteres (salicilato de metila, 10-metil-undecanoato de metila, 14-metil-pentadecanoato de metila), que representam 20,9 % da composição do óleo analisado.

Os compostos terpenoides, representados pela fração monoterpênica e sesquiterpênica, foram melhor representados na folha da *I. paraguariensis* (38,9 %), com predominância do monoterpêno linalol (24,3 %). Enquanto a fração éster foi na casca (38,2%), com destaque para o constituinte 10-metil-undecanoato de metila (20,9 %). Este fato revela que em uma mesma planta, casca e folha podem dispor de variação de seus constituintes voláteis, inclusive dentro de um mesmo grupo de compostos, como neste caso, no grupo de compostos terpênicos e ésteres.

Os compostos terpênicos (caracterizados por cadeia carbônica formada por unidades de isopreno) e os ésteres detectados não dispõem de estrutura química característica de poder antioxidante. Assim, esta característica, associada ao pequeno rendimento dos óleos essenciais nas amostras, propõe menor participação do óleo essencial da casca e folha da erva-mate na sua atividade antioxidante, uma vez que conforme Heck e Mejia (2007) a erva-mate tem sido reconhecida por esta propriedade. Caso contrário de quando há o predomínio dos compostos voláteis fenilpropanoides, como o eugenol e fenóis como o cavacrol e o timol (DORMAN et al., 2000).

Os compostos 2-hexenal, 2,4-heptadienal, salicilato de metila, *trans*-damacenona, *trans*- α -bergamoteno e *trans*- β -ionona foram os seis constituintes detectados apenas na folha, estando esses em pequena concentração, entre 2,4-3,9 %, exceto para o 2-hexenal (7,1 %).

Referente à casca, foram encontrados sete constituintes não identificados na folha, o α -terpineol, safrol, decanoato de metila e 7-octadecenoato de metila em concentrações menores a 3 %, além do álcool láurico, diéster do ácido ftálico e o 12-metil-tridecanoato de metila com valores entre 4,7 e 8 %.

Apenas cinco constituintes voláteis foram comuns para todas as amostras, o linalol, o cariofileno, o himachaleno, o 10-metil-undecanoato de metila e o 14-metil-pentadecanoato de metila, estando entre esses, os compostos identificados em maior concentração nas amostras. Dado que pode ser observado no perfil cromatográfico para

a casca e para a folha (Apêndice A), onde também é possível visualizar diferenças consideráveis dos constituintes entre as amostras, apesar da similaridade quando se refere aos compostos predominantes, 10-metil-undecanoato de metila e linalol.

Pesquisas sobre óleos essenciais em erva-mate são encontradas apenas com produtos a base de folhas de *Ilex paraguariensis*, como o chá mate verde e o chá mate tostado, que assim como a folha da erva-mate deste estudo, tem o linalol como principal composto (KAWAKAMI; KOBAYASHI, 1991; KUBO; MUROI; HIMEJIMA, 1993; BASTOS et al., 2006b; MACHADO et al., 2007), constituinte volátil conhecido por sua descrição odorífera floral/lavanda (MACHADO et al., 2007). Contudo, o composto detectado em maior concentração na casca da erva-mate não foi reportado por esses pesquisadores.

Kubo, Muroi e Himejima (1993), verificaram a atividade antimicrobiana dos constituintes voláteis do óleo essencial da erva-mate processada e atribuíram ao linalol, composto mais abundante, ação moderada contra a bactéria *Streptococcus mutans* (bactéria cariogênica). Para o linalol também é reportada importante atividade antifúngica, anti-helmíntica (CHENG et al., 2006; HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007) e ação anticonvulsiva (BRUM et al., 2001).

Entretanto, é importante salientar que devido à complexidade química dos óleos essenciais, torna-se pouco palpável relacionar propriedades, como a atividade biológica, com as substâncias presentes de uma forma isolada, uma vez que podem atuar ou não como sinergistas entre os próprios constituintes voláteis, bem como, com demais compostos presentes (HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007).

Referente ao composto 10-metil-undecanoato de metila (isolaurato de metila), identificado nas duas amostras e majoritariamente na casca, trata-se de um constituinte volátil pouco referenciado em estudos sobre constituição química de óleos essenciais de plantas. É considerado um éster metílico do ácido 10-metil-undecanoico (ácido isoláurico), composto bastante utilizado na indústria de cosméticos (BEHR; TOSLU, 2000; MASTELIC; POLITEO; JERKOVIC, 2008).

A casca foi caracterizada por maior proporção de ésteres. Essa classe de compostos tem como principal característica, conforme Nóbrega (2003), o valor de limiar de odor relativamente baixo e aroma bastante acentuado. Isto sugere uma forte influência dos ésteres no aroma das amostras, principalmente, para a casca de erva-mate. Onde se tem como destaque o éster 10-metil-undecanoato de metila, que perfaz mais da metade do percentual dos ésteres identificados na casca. Parte da planta erva-

mate, que quanto aos tipos de classes de óleos essenciais, se assemelha a polpa do maracujá e a semente de *copaífera officialis* L., que também se destacam por maior concentração de ésteres, quando comparado às demais classes de compostos voláteis identificados (NARAIN et al., 2004; VEIGA JÚNIOR et al., 2008).

4 CONCLUSÃO

As análises de microscopia ótica e de fluorescência possibilitaram conhecer as estruturas que compõem a casca e a localização de alguns dos seus constituintes químicos, bem como correlacionar os resultados morfológicos com os dados determinados por análises químicas. Os resultados da composição monossacarídica revelaram a presença de pectina, sendo coerente com a sua identificação na análise de fluorescência. O resultado de polifenóis totais confirma a localização desses nas células do súber e esclerênquima da casca. O resíduo, casca, até o momento não estudado, tende a ser uma importante fonte de fibras solúveis e insolúveis, zinco, cobre, ferro, manganês, cálcio e compostos fenólicos, apresentando concentrações significativamente superiores à folha. Potássio, taninos condensados, proteína e lipídio, foram encontrados em menor concentração na casca. Com base nos resultados sobre os constituintes voláteis foi possível conhecer a composição dos óleos essenciais das amostras. Apenas cinco constituintes foram comuns à folha e casca da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil, tendo a casca se diferenciado pela elevada concentração de ésteres. Vale ressaltar que há a necessidade de estudos futuros *in vivo* para investigar presença ou não de toxicidade na casca para organismos vivos e avaliar a biodisponibilidade desses constituintes em humanos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, G. A. Lignin determination. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v.5, p.185-187, 1965.

ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography, Mass Spectroscopy**, 4th Ed. Carol Stream, USA: Allured Publishing Corporation, 2007. 804p.

AL-NUMAIR, K. S.; AHMED, S. B.; AHMAD, D.; AL-ASSAF, A. H, Nutritive Value, Levels of Polyphenols and Anti-Nutritional Factors in Sri Lankan Cinnamon (*Cinnamomum Zeylanicum*) And Chinese Cinnamon (*Cinnamomum Cassia*) **Food Science and Agriculture Research**, Center, King Saud Univ., n. 154, p. 5-21, 2007.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC). The Definition of Dietary Fiber. *Cereal Foods World*, v.46, n.3, p.112-126, 2001.

APEZZATO-DA-GLORIA, B.; CARMELO-GUERREIRO, S.M. **Anatomia vegetal**, Viçosa: UFV, 2003. 438p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of the AOAC**, 18th ed. Gaithersburg, M.D, USA, 2005.

BARBOZA, L. M. V. **Desenvolvimento de bebida a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint Hilarie) adicionada de fibra alimentar**. 2006, 215f. Tese (Doutorado em Tecnologia de alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; YARA S. Q.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive Compounds Content of Chimarrão Infusions Related to the Moisture of Yerba Maté (*Ilex Paraguariensis*) Leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. 3, p. 399-404, 2006a.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 538–543, 2006b.

BEHR, A.; TOSLU, N. Hydrosilation reactions in single and two phases. **Chemical Engineering & Technology**, v. 23, p. 122-125, 2000.

BENGOCHEA, M. L.; SANCHÓ, A. I.; BARTOLOMÉ, B.; ESTRELLA, I.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; HERNÁNDEZ, M. T. Phenolic Composition of Industrially Manufactured Purées and Concentrates from Peach and Apple Fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 45, p. 4071-4075, 1997.

BRAGA, M. R.; PESSONI, R. A. B.; DIETRICH, S. M. C. Cell wall polysaccharide composition of leaves of tropical rubiaceae differing in phytoalexin response. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 10, p.71-78, 1998.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 1990-2007, 2008. In: banco de dados agregados, sistema IBGE de recuperação automática SIDRA. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 28 de janeiro de 2009.

BRIEN, T. P. O.; McCULLY, M. E. **The Study of Plant Structure: Principles and Selected Methods**, Austrália: Termarcaphi Fty Ltda, 1981. 6104p.

BRUM, S. L. F.; EMANUELLI, T.; SOUZA, D. O.; ELIZABESTISKY, E. Effects of linalool on glutamate release and uptake in mouse cortical synaptosomes. **Neurochemical Research**, v. 26, 191 – 194, 2001.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**, São Paulo: Nobel, 1991, 154p.

CABRERA, C.; GIMÉNEZ, R.; LÓPEZ, C. Determination of tea components with antioxidant activity. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 4427 – 4435, 2003.

CARNEIRO, C.; REISSMANN, C. B.; MARQUES, R. Comparação de métodos de análise química de K, Ca, Mg e Al, em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Cerne**, v. 12, p. 113–122, 2006.

CHANDALIA, M.; GARG, A.; LUTJOHANN, D.; BERGMANN, K. V.; GRUNDY, S. M. BRINKLEY, L. J. Beneficial effects of high dietary fiber intake in patients with type 2 diabetes mellitus. **The New England Journal of Medicine**, v. 11, p. 1392 – 1398, 2000.

CHENG, S. ; LIU, J. Y.; HSUI, Y. R.; CHANG, S. T. Chemical polymorphism and antifungal activity of essential oils from leaves of different provenances of indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*). **Bioresource Technology**, v. 97, 306 – 312, 2006.

CHUNLONG, C.; SONG, L.; RONGSU, L.; FENGPING, W.; JUNQING, L. Concentration of phenolic compounds of *Populus euphratica* and soil water contents in Ejina oasis, Inner Mongolia, China. **Acta Ecologica Sinica**, v. 28, p. 69–75, 2008.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80 p. 1033-1043, 2000.

COELHO, G. C.; RACHWAL, M.; DEDECEK, R.A.; CURCIO, G. R. NIETSCHKE, K.; E.; SCHENKEL, E. P. Effect of light intensity on methylxanthine contents of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 35, p. 75-80, 2007.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 5, p. 116 – 134, 2008.

- DORMAN, H. J. D.; SURAI, P.; DEANS, S. G. In vitro antioxidant activity of a number of plant essential and phytoconstituents. **Journal of Essential Oil Research**, January/February, 296-300, 2000.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350-356, 1956.
- ESAÚ, K. **Anatomy of Seed Plants**. New York: John Wiley & Sons, 1977, 550p.
- ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZU, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influencia das etapas de processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 193-204, 2002.
- ESPOSITO, F.; ARLOTTI, G.; BONIFATI, A.M.; NAPOLITANO, A.; VITALE, D.; FOGLIANO, V. Antioxidant activity and dietary fibre in durum wheat bran byproducts. **Food Research International**, v.38, p.1167-1173, 2005.
- FAHN, A. **Plant Anatomy**, Oxford: Pergamon Press, 1990. 588p.
- FILISSETTI-COZZI, T. M. C. C.; CARPITA, N. C. Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars. **Analytical Biochemistry**, v.197, p.157-162, 1991.
- FRANKE, R.; BRIESEN, I.; WOJCIECHOWSKI, T.; FAUST, A.; YEPHREMOV, A.; NAWRATH, C.; SCHREIBER, L. Apoplastic polyesters in Arabidopsis surface tissues A typical suberin and particular cutin. **Phytochemistry**, v. 66, p. 2643–2658, 2005.
- GIULIAN, R.; SANTOS, C. E. I. dos.; SHUBEITA, S. de M.; SILVA, L. M. da.; DIAS, J. F.; YONEAMA, M. L. C. Elemental Characterization of Commercial Mate Tea Leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) before and after Hot Water Infusion Using Ion Beam Techniques. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 55, p. 741 – 746, 2007.
- GIULIAN, R.; SANTOS, C. E. I. dos.; SHUBEITA, S. de M.; SILVA, L.; M.; da.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. The study of the influence of industrial processing on the elemental composition of mate tealeaves (*Ilex paraguariensis*) using the PIXE technique. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 74–80, 2009.
- GLORIO, P.; REPO-CARRASCO, R.; VELEZMORO, C.; ANTICONA, S.; HUARANGA, R.; MARTÍNEZ, P.; MELGAREJO, S.; ASTUHUAMAN, L.; HUAMÁN, N.E.; ICOCHEA, J.C.; PEÑA, J.C. Fibra dietaria en variedades peruanas de frutas, tubérculos, cereales y leguminosas. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, v. 64, p. 46-56, 2008.
- GOLDENBERG, D. Maté: a risk factor for oral and oropharyngeal cancer. **Oral Oncology**, v. 38, p.646–649, 2002.
- GOTLIEB, O. R, MAGALHÃES, M. T. Modified distillation trap. **Chemist Analyst**, v. 49, p. 114, 1960.

GURBUZ, O.; GÖÇMEN, D.; DAGDELEN, F.; GÜRSOY, M.; AYDIN, S.; SAHIN, I.; BÜYÜKUYSAL, L.; USTA, M. Determination of *flavan-3-ols* and *trans-resveratrol* in grapes and wine using HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 100, p. 518-525, 2007.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, 138-151, 2007.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 781-785, 2001.

HENRIQUES, A. T.; SIMÕES-PIRES, C. A.; APEL, M. A. Óleos essenciais: importância e perspectivas terapêuticas. In: YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V. **Química de Produtos Naturais, Novos Fármacos e a Moderna Farmacognosia**, Itajaí: Editora da UNIVALI, 2007, p. 210 – 235.

JACQUES, R.A.; SANTOS, J.G.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMARÃO, E. B. GC/MS characterization of mate tea leaves extracts obtained from high-pressure CO₂ extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 40, p. 354–359, 2007.

JANTAN, I. B.; MUHAMMAD, K.; NEE, C. C.; AYOP, N.; AHMAD, A. S.; AISHAH, S.; BAKAR, A.; ALI, N. A. M. Constituents of the leaf and bark oils of *Cinnamomum subavenium* Miq. **Journal Essential Oil Research**, v. 17, p. 281 – 283, 2005.

JOHANSEN, D. A. **Plant microtechnique**, New York and London: McGraw-Hill Book Company, 523p, 1940.

KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J.; PIHLAJA K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 3954-3962, 1999.

KAWAKAMI, M.; KOBAYASHI, A. Volatile constituents of green mate and roasted mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, 1275–1279, 1991.

KRAUS, J. E.; SOUSA, H. C.; REZENDE, M. H.; CASTRO, N. M.; VECCHI, C.; LUQUE, R. Astra blue and basic fuchsin double staining of plant materials. **Biotechnic & Histochemistry**, v. 73, p. 235-243, 1997.

KUBO, I.; MUROI, H.; HIMEJIMA, M. Antibacterial Activity against *Streptococcus mutans* of Mate Tea Flavor Components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, p. 107-111, 1993.

KUSUMOTO, D.; SUZUKI, K. Spatial distribution and time-course of polyphenol accumulation as a defense response induced by wounding in the phloem of *Chamaecyparis obtusa*. **New phytologist**, v. 159, p. 167 – 173, 2003.

LLOBERA, A.; CAÑELLAS, J. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. **Food Chemistry**, v. 101, p. 659–666, 2007.

LU, F. J.; CHU, L. H.; GAU, R. J. Free radical-scavenging properties of lignin. **Nutrition and Cancer**, v. 30, p. 31-38, 1998.

LUNCEFORD, N.; GUGLIUCCI, A. Ilex paraguariensis extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. **Fitoterapia**, v. 76 p. 419– 427, 2005.

MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química Nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.

MARLETT, J. A.; MCBURNEY, M. I.; SLAVIN, S. L. Position of the American Dietetic Association Health Implications of Dietary Fiber. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 10, p. 993 – 1000, 2002.

MASTELIC, J.; POLITEO, O.; JERKOVIC, I. Contribution to the analysis of the essential oil of *Helichrysum italicum* (Roth) G. Don. – Determination of ester bonded acids and phenols. **Molecules**, v. 13, p. 795 – 803, 2008.

MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Conteúdo de miricetina, quercetina e kaempferol em chás comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 380-385, 2006.

MAUSETH, J. D. **Plant Anatomy**, California: The Benjamin/cummings Publishing Company, Inc. 1988. 560p.

MEHTA, R. S. Dietary fiber benefits. **Cereal Foods World**, v. 50, n.2, p.66-71, 2005.

MEJIA, E. G; SONG, Y. S.; RAMIREZ-MARES, M. V.; KOBAYASHI, H. Effect of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) Tea on Topoisomerase Inhibition and Oral Carcinoma Cell Proliferation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1966-1973, 2005.

MELETIS, C. D.; ZABRISKIE, N. Supporting gastrointestinal health with nutritional therapy. **Alternative and Complementary Therapies**, v. 14, p. 132-138, 2008.

MELLINGER, C. G. **Caracterização estrutural e atividade biológica de carboidratos de *Phyllanthus niruri* (quebra-pedra)**. 2006. 156f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

MIGNÉ, C.; PRENSIER, G.; GRENET, E. Immunogold labelling of xylans and arabinoxylans in the plant cell walls of maize stems. **Biology of the Cell**, v. 91, p. 267-276, 1994.

- MITJANS, M.; VINARDELL, M. P. Biological activity and health benefits of lignans and lignins. **Trends Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 11, p. 55–62, 2005.
- MORAIS, S. A. L.; NESCIAMENTO, E. A.; QUEIROZ, C. R. A. A.; PILÓ-VELOSO, D.; DRUMOND, M. G. Studies on Polyphenols and Lignin of *Astronium urundeuva* Wood. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 447-452, 1999.
- MORRISON, I. M. Hydrolysis of plant cell walls with trifluoroacetic acid. **Phytochemistry**, v.27, p.1097-1100, 1988.
- NACZK M.; SHAIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extracion and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1523-1542, 2006.
- NARAIN, N.; ALMEIDA, J. das N.; GALVÃO, M. de S.; MADRUGADA, M. S.; BRITO, E. S. de. Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis* forma *Flavicarpa*) e de cajá (*Spondias mombin* L.) obtidos pela técnica de *headspace* dinâmico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 212-216, 2004.
- NÓBREGA, I. C. da C. Análise dos compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do “headspace” e cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 210–216, 2003.
- OLIVEIRA, F. de.; AKISUE, G.; AKISUE, M. K. **Farmacognosia**, São Paulo: Atheneu, 1998. 412 p.
- PEDROSO, E. R. P. Água, Eletrólitos e Equilíbrio Hidroeletrólítico. In: NETO, F. T. **Nutrição Clínica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A. 2003, p. 25 – 49.
- PIETARINEN, S. P.; AHOTUPA, S. M. W. M. O.; HOLMBOM, J. E. H. B. R. Knotwood and bark extracts: strong antioxidants from waste materials. **Journal of Wood Science**, v. 52, p. 436–444, 2006.
- PRINCE, M. L.; SCOYOC, S. V.; BUTLER, L. G. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, p. 1214 – 1218, 1978.
- RACHWAL, M., F., G.; COELHO, G., C.; DEDECEK, R., A.; CURCIO, G., R.; SCHENKEL, E., P. **Influência da Luminosidade sobre a Produção de Massa Foliar e Teores de Macronutrientes, Fenóis Totais, Cafeína e Teobromina em Folhas de Erva-mate**, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Comunicado técnico 81. Colombo, Paraná, 5 p. 2002.
- RAMIREZ-MARES, M. V.; CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. In vitro chemopreventive activity of *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis* and *Ardisia compressa* tea extracts and selected polyphenols. **Mutation Research**, v. 554, p. 53–65, 2004.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A. 6 ed, 2001. 906p.

- REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, p. 21–27, 2005.
- REHMAN, S.; BHATTI, H. N.; IQBAL, Z.; RASHID, U. Essential oil composition of commercial black tea (*Camellia sinensis*). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 346–350, 2008.
- REISSMANN, C. B.; CARNEIRO, C. Crescimento e composição química de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), transcorridos oito anos de calagem. **Revista Floresta**, v. 34, p. 381–386, 2004.
- REISSMANN, C. B.; ROCHA, da H. O.; KOEHLER, C. W.; LIMA, R. de.; CALDAS, S.; HILDEBRAND, E. E. Bio-elementos em folhas e hastes de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) sobre cambisolos na região de Mandirituba-PR. **Revista Floresta**, v. 22, p. 49–55, 1994.
- REYES-CAUDILLO, E.; TECANTE, A.; VALDIVIA-LOPEZ, M.A. Dietary fiber content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Chemistry**, v. 107, p.656-663, 2008.
- ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L. da; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; FETT, R. Atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva das variedades Regente e Pinot Noir (*Vitis vinifera*). **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 158-163, 2007.
- RUDALL, P. Stem. In: **Anatomy of Flowering Plants. Introduction to Structure and Development**. 3rd ed., Cambridge: Cambridge University Press, p. 23-42, 2007.
- SILVA, M. C.; LOPES, O. R.; COLODETTE, J. L.; RIEUMONT, A. O. P. J. ; CHAUSSY, D.;BELGACEM, M. N.; SILVA, G. G. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorizing them as a source of cellulose fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p.288–295, 2008.
- SIMAS, K. N. de. **Resíduo do processamento da palmeira-real (*Archontophoenix alexandrae*) orgânica: caracterização físico-química, aplicação em biscoitos fibrosos sem glúten e avaliação sensorial pelo consumidor celíaco**. 2008. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da Planta ao Medicamento**. 2º ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 467 – 495p.
- SIMON, B. F. de.; PÉREZ-ILZARBE, J.; HERNANDEZ, T.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; ESTRELLA, I. Importance of Phenolic Compounds for the Characterization of Fruit Juices. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, p. 1531-1535, 1992.

- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144-149, 1965.
- SREERAMA, Y. N.; SASIKALA, V. B.; PRATAPE, V. M. Nutritional implications and flour functionality of popped/expanded horse gram. **Food Chemistry**, v.108, p.891 – 899, 2008.
- SUDHA, M. L.; VETRIMANI, R.; LEELAVATHI, K. Influence of fibre from different cereals on the rheological characteristics of wheat flour dough and on biscuit quality. **Food Chemistry**, v.100, p.1365-1370, 2007.
- TRIGIANO, R.N.; GRAY, D. J. A brief introduction to plant anatomy. In: **Plant Development and Biotechnology**. 3rd ed. USA: CRC press, p. 73-86, 2005.
- TURNLUND, J. R. Cobre. In: **Tratado de Nutrição Moderna na Saúde e na Doença**. 1ª edição brasileira. São Paulo: Manoele. 2003, p. 257 – 269.
- VEIGA JÚNIOR., V. E.; ANDRADE JÚNIOR., M. A.; FERRAZ, I. D. K.; CHRISTO, H. B.; PINTO, A. C. Constituintes das sementes de *Conifera officialis* L. **Acta Amazônica**, v. 37, p. 123 – 126.
- VIEIRA, M. A.; ROVARIS, A. A.; MARASCHIN, M.; SIMAS, K. N. de.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTÁ, R.; AMBONI, R. D. M. C.; PEDRO L. M. BARRETO, P. L. B.; AMANTE, E. R. Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4637–4642, 2008.
- VINARDELL, M. P.; MITJANS, V. U. M. Potencial applications of antioxidant lignins from different sources. **Industrial Crops and products**, v. 27, p. 220 – 223, 2008.
- VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. de C. O.; PIMENTA, A. S.; LUCIA, R. M. D. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, v. 28, p. 571-582, 2004.
- VRIESMANN, L. C.; PETKOWSKI, C. L. de O.; CARNEIRO, P. I. B.; CARNEIRO, E. B. B. Polissacarídeos de frutos do cambuí (*myrciaria tenella*, berg) **UEPG Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 10, p. 41-45, 2004.
- WANG, W.; LI, X.; ZU, Y. Dynamic feature of flavonoids content in different organs of larch (*Larix gmelinii*). **Journal of Forestry Research**, v.16, p. 89-92, 2005.
- WEAVER, C. M.; HEANEY, R. P. Cálcio. In: **Tratado de Nutrição Moderna na Saúde e na Doença**. 1ª edição brasileira. São Paulo: Manoele. 2003, p. 153 – 168.
- WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydride. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 65-68, 1963a.
- WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Acetylation. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 211-215, 1963b.

CAPÍTULO 3

METILXANTINAS, COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

Parte deste trabalho foi apresentada na forma de resumo no *I Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais*, São Paulo – SP, junho de 2008 (ANEXO D).

Parte deste trabalho foi apresentada na forma de resumo no *1º Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud*, Montevideo, Uruguai, outubro de 2008 (ANEXO E).

Parte deste trabalho foi apresentada na forma de resumo no COLACRO XII, *Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas – Instituto Internacional de Cromatografia*, Florianópolis – SC, outubro de 2008 (ANEXO F).

**METILXANTINAS, COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DA CASCA DO RESÍDUO DA COLHEITA DA ERVA-MATE
(*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**

RESUMO

As folhas e os produtos comerciais à base de folhas da *Ilex paraguariensis* são o foco da maioria das pesquisas sobre compostos bioativos. Entretanto, os estudos relacionados aos constituintes químicos das demais partes da planta, como os resíduos gerados no campo, são escassos. O objetivo dessa pesquisa foi determinar o conteúdo de metilxantinas, compostos fenólicos e a atividade antioxidante da casca de erva-mate (biomassa residual) e comparar com a folha. Os resultados revelaram alta atividade antioxidante da casca de erva-mate e elevada concentração de polifenóis totais, tanto em extrato aquoso como em extrato metanólico, valores superiores aos da folha. Dentre os ácidos fenólicos identificados, destacam-se nas amostras os derivados do ácido hidroxicinâmico, principalmente, o ácido clorogênico e o ácido 4,5 dicafeoilquínico, significativamente superiores na casca em extrato metanólico. Neste resíduo também foi constatada a presença de ácido ferúlico, ácido *p*-cumárico e ácido sirínico, não detectados na folha. Referente às metilxantinas, cafeína, teobromina e teofilina, foram encontradas nas amostras em concentrações consideráveis, revelando ser também a casca fonte dessa classe de compostos. Os resultados encontrados contribuem para viabilizar a exploração deste resíduo, a fim de ampliar o uso da planta erva-mate.

Palavras-chaves: casca de erva-mate, *Ilex paraguariensis*, metilxantinas, compostos fenólicos, atividade antioxidante.

**METHYLYXANTHINES, PHENOLIC COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT
ACTIVITY OF THE BARK RESIDUE FROM HARVESTING OF THE ERVA-
MATE TREE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**

ABSTRACT

The leaves of mate (*Ilex paraguariensis*) and the products based on them are a major focus of research on bioactive compounds. However, studies on other parts of the plant, such as the residues generated in the plantations, are scarce. The aim of this study was to determine the methylxanthine and phenolic compounds content and the antioxidant activity of the mate bark (residual biomass) and compare them with those of the leaf. High values were obtained for the antioxidant activity and total polyphenols of the bark in both the aqueous and methanolic extracts, and lower values were found in the leaf. Of the phenolic acids identified, the samples derived using hydroxycinnamic acid had notable levels of phenolic acids, particularly chlorogenic acid and 4,5-dicaffeoylquinic acid. However, values for these phenolic acids were significantly higher in the methanolic bark extract. This residue also contained ferulic, *p*-coumaric and syringic acids, which were not detected in the leaf. In relation to methylxanthines, considerable concentrations were found in the samples. This shows that the bark is also a source of these compounds. The results verify the viability of exploiting this residue, broadening the potential uses of the mate plant.

Keywords: mate bark, *Ilex paraguariensis*, methylxanthines, phenolic compounds, antioxidant activity

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) é uma planta arbórea encontrada naturalmente em regiões de clima temperado e subtropical do Brasil, Paraguai e Argentina, amplamente conhecida e utilizada pelos habitantes desses países, ocupando relevante importância sócioeconômica (DA CROCE, 2002; VIDOR et al., 2002; STRASSMANN et al., 2008).

O consumo per capita de erva-mate no Brasil é estimado em 1,2 Kg de erva-mate por ano, enquanto na Argentina e Uruguai as pessoas utilizam cerca de 5 a 7 Kg de erva-mate seca por ano para a preparação de chás (GOLDENBERG, 2002; GORGEN et al., 2005). O seu consumo tem aumentado devido aos benefícios creditados à saúde, decorrentes da presença de metabólitos secundários (alcaloides metilxantínicos, polifenóis e saponinas) em tecidos foliares e produtos comerciais a base de erva-mate, deixando de ficar limitado o seu uso aos países produtores (HECK; MEJIA, 2007; CARDOZO JÚNIOR. et al., 2007).

Os ramos com diâmetro menor que 10 mm e, principalmente, as folhas da erva-mate são a base para o preparo de infusões quentes ou geladas, tradicionalmente conhecidas como bebidas tônico-estimulantes e digestivas (GORZALCZANY et al., 2001; ESMELINDRO et al., 2002; MENDES; CARLINI, 2007).

Os metabólitos secundários são compostos que desempenham importantes papéis em processos morfogenéticos (floração e frutificação, por exemplo) e de defesa dos vegetais, além de estarem associados ao sabor, odor, cor e estabilidade oxidativa dos alimentos (KÄHKÖNEN et al., 1999; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; SANTOS, 2004; CANSIAN et al., 2008). Muitos desses, considerados compostos funcionais, que quando presentes em uma alimentação equilibrada contribuem para uma menor incidência de doenças crônicas como o câncer, a aterosclerose e o diabetes (SCHULDT et al., 2005; ÂNGELO; JORGE, 2007), principalmente, em decorrência do efeito antioxidante (KÄHKÖNEN et al., 1999; FILIP et al., 2000; HOU et al., 2003), uma vez que os componentes celulares do organismo humano não são protegidos totalmente por antioxidantes endógenos (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007).

Grande parte dos efeitos positivos do consumo da erva-mate sobre a saúde, está relacionada à presença de metilxantinas (cafeína, teobromina e teofilina) e de ácidos fenólicos (CHANDRA; MEJIA, 2004; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007;

CARDOZO JÚNIOR et al., 2007; MARQUES; FARAH, 2009). De fato, diversos estudos com plantas demonstram a relação entre o teor de polifenóis e o poder de sequestrar radicais livres, incluindo estudos com erva-mate (GUGLIUCCI, 1996; SCHINELLA et al.; 2000; SILVA et al., 2004; BIXBY et al., 2005; TUNG et al., 2007; VIEIRA et al., 2008; RUSAK et al., 2008).

As folhas e os produtos comerciais à base de folhas da *Ilex paraguariensis* são o foco da maioria das pesquisas sobre metilxantinas e polifenóis. Entretanto, as pesquisas sobre os constituintes químicos das demais partes da planta, como os resíduos gerados na indústria ou no campo são escassos. Segundo Medrado e Mosele (2004), as indústrias têm exigido ramos da árvore erva-mate cada vez mais finos ($\varnothing < 10$ mm) e, em alguns casos, apenas folhas. Consequentemente, quantidades cada vez maiores de partes da planta que não são exploradas industrialmente. Os ramos de erva-mate de maior diâmetro ($\varnothing > 10$ mm) são descartados, devido ao avançado estado de lignificação e por se esperar um baixo teor de compostos fenólicos, que segundo Mazuchowski (1991) e Tamasi et al. (2007), seria um dos fatores responsáveis pela alteração do sabor da erva-mate processada. No entanto, as cascas podem conter substâncias benéficas à saúde e agregar valor para a formulação de novos produtos na área de alimentos e farmacêutica.

Visto o crescente interesse em compostos funcionais e os resultados que revelam os benefícios da erva-mate, o principal objetivo desse trabalho foi determinar metilxantinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante de extratos, aquoso e metanólico, das cascas dos ramos de *Ilex paraguariensis* ($\varnothing > 10$ mm), bem como das folhas “*in natura*” de erva-mate.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Ramos de erva-mate com diâmetro maior que 10 mm (biomassa residual) e folhas “*in natura*” de erva-mate, *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., foram coletadas no município de Catanduvas, localizado na região centro-oeste do estado de Santa Catarina, em agosto de 2007. Amostras foram coletadas aleatoriamente de 30 árvores de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. com vinte anos de idade e com última poda de colheita em 2005, plantadas em erval adensado em área de sub-bosque de floresta de araucárias.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico ou cromatográfico. Para as análises foram usados os padrões de cafeína, teobromina e teofilina (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO), além dos padrões de ácido *p*-cumárico, ácido gálico, ácido ferúlico, ácido caféico (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO); ácido siríngico, (Acros organics, China); ácido clorogênico (Fluka, Índia) e ácido 4,5 dicafeoilquínico (Chengdy Biopurify Phytochemicals Ltd.).

Os reagentes Folin-Ciocalteu; carbonato de sódio; 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico (Trolox) e o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila; (DPPH[•]); foram obtidos da Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO).

2.2 Preparo das amostras

As cascas foram removidas manualmente dos ramos de erva-mate. Folhas e cascas, separadamente, foram secas em estufa com circulação de ar ($50 \pm 2^\circ \text{C}$, 24 h), e triturdadas em moinho de martelo até granulometria de 42 mesh (INBRAS-ERIEZ, modelo 15 A). As amostras secas foram embaladas a vácuo em sacos de polietileno de alta densidade (embaladora a vácuo Selovac, modelo 200 B), submetidas a congelamento rápido em congelador de placas a $-40 \pm 2^\circ \text{C}$ (Frigostrella, modelo PF-5) e armazenadas em freezer a $-18 \pm 2^\circ \text{C}$ até momento das análises.

2.3 Preparo dos extratos

Extratos metanólicos e aquosos, para a casca e para a folha de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. foram preparados a partir da mistura de 2g de cada amostra

com solução de metanol/água destilada (80:20; v/v) e água destilada a $85 \pm 1^\circ \text{C}$, respectivamente. Tanto o extrato metanólico, quanto o aquoso, foram submetidos à sonicação (frequência 25 KHZ), em banho termostatzado (Maxi Clear 1650 A), por 10 minutos sob o abrigo da luz. Os extratos foram filtrados e transferidos para frascos âmbar sob atmosfera de nitrogênio e mantidos em freezer até o momento das análises ($-18 \pm 2^\circ \text{C}$). Esses extratos foram utilizados para estimar o teor de polifenóis totais; identificar e quantificar compostos fenólicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector espectrofotométrico na região do ultravioleta (CLAE-UV) e avaliar a atividade antioxidante, pelo método DPPH, aplicado para determinar a capacidade de sequestro de radicais livres.

2.4 Teor de polifenóis totais e atividade antioxidante

O teor de polifenóis totais (PT) foi determinado segundo o procedimento modificado de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Diluições apropriadas dos extratos foram oxidadas com o reagente Folin-Ciocalteu e a reação neutralizada com carbonato de sódio. A absorbância da cor azul resultante foi medida após 60 min em espectrofotômetro UV-visível (Hitachi modelo U-1800) a 725 nm. O conteúdo de polifenóis totais foi expresso como equivalentes de ácido gálico (EAG) em gramas por cem gramas de base seca.

A capacidade de sequestrar radicais livres dos extratos metanólico e aquoso foi determinada utilizando o radical estável DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995; KIM; GUO; PACKER, 2002). 100 µL de cada solução de amostra foram adicionados para 2,9 mL de solução DPPH[•]-metanol e transferidos para uma cubeta de quartzo. O DPPH[•] de coloração violeta, na presença de doadores de hidrogênio (sequestradores de radicais livres presentes nos extratos) é reduzido tornando-se amarelo, o que foi monitorado pelo decréscimo na absorbância em espectrofotômetro UV-visível (Hitachi modelo U-1800) a 515 nm a cada 5 min por 15 min e após, a cada 15 min até a reação alcançar um platô. O antioxidante Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico) foi usado como padrão e os resultados para a atividade antioxidante expressos como equivalentes de Trolox em µMol por grama de base seca.

2.5 Identificação e quantificação dos compostos fenólicos

Para o preparo das amostras, 50 mL de extrato foram misturados com 150 mL de acetato de etila (1:3; v/v) e incubado por 12 h, a $10 \pm 1^\circ \text{C}$, no escuro. A fase orgânica (2,5 mL) foi coletada e o acetato de etila removido por evaporação, tendo nitrogênio como gás de arraste. O resíduo final foi redissolvido em 500 μL de metanol e centrifugado a 5000 rpm/ 10 min. O extrato resultante foi armazenado a $-20 \pm 2^\circ \text{C}$ e submetido à análise em cromatografia líquida de alta eficiência (SCHULDT et al., 2005).

Para a análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu LC-10) equipado com coluna de fase reversa (Shim-pack C_{18} , 4,6 mm \varnothing x 250 mm comprimento), na temperatura de 40°C , e detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 280 \text{ nm}$). Os analitos foram eluídos isocraticamente, com fluxo de $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando como fase móvel uma mistura de água: ácido acético: *n*-butanol (350:1:10, v/v/v). O volume injetado foi de 10 μL / amostra.

A identificação dos ácidos fenólicos foi realizada a partir da comparação dos tempos de retenção dos padrões com os das amostras. A quantificação foi baseada nas curvas de calibração, construídas para cada composto identificado no material em estudo. As curvas apresentaram boa linearidade e seguiram a lei de Beer, apresentando coeficiente de determinação, r^2 , de 0,99.

2.6 Identificação e quantificação de compostos metilxantínicos

Amostras de casca e de folha de erva-mate (5 g) foram mantidas em ebulição, separadamente, por 10 minutos com 150 mL de solução de ácido sulfúrico 20 % (v/v). O extrato foi filtrado, neutralizado com uma solução de hidróxido de amônio 50 % (v/v) e submetido a extração com uma mistura de clorofórmio: isopropanol (3:1, v/v). A fração orgânica foi concentrada em evaporador rotativo a vácuo (Tecnal, TE – 211), originando os extratos metilxantínicos (REGINATTO et al., 1999). Os extratos foram ressuspensos em fase móvel, submetidos à sonicação (frequência 25 KHZ), em banho termostatzado (Maxi Clear 1650 A), por 30 min e destinados à cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (ROBB et al., 2002). Alíquotas (10 μL /amostra) foram injetadas em um cromatógrafo líquido (Varian Pro Star, USA) equipado com coluna de fase reversa (Microsorb – MV 100 – 5; C_{18} , 4,6 mm. \varnothing x 250 mm comprimento) e detector

UV visível (Varian 335; $\lambda = 280$ nm). Uma fase móvel isocrática constituída de uma mistura de acetonitrila / 0,1 % ácido fórmico (15:85, v/v) foi empregada com fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ (ROBB et al., 2002). Antes da injeção, todas as amostras foram filtradas ($0,45 \mu\text{m}$).

Para as análises quantitativas, curvas de calibração foram obtidas, sendo utilizado para a cafeína e teobromina concentrações de $1,0\text{-}100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($r^2 = 0,99$) e para a teofilina, concentrações de $1,0\text{-}20,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($r^2 = 0,99$). Assim como para cada amostra, a concentração final de cada composto padrão foi determinada pela média de três repetições.

2.7 Análise estatística

Os resultados foram expressos pelo valor da média \pm desvio padrão de três determinações ($n = 3$). Para a análise dos dados foi empregado o teste-t ao nível de 5 % de significância. Também foi determinado o coeficiente de variação experimental (CV %) pela análise de variância (ANOVA) ao nível de 5 % de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teor de polifenóis totais e atividade antioxidante

Embora o consumo em forma de infusão com água quente seja o modo mais comum para a ingestão da erva-mate e seus constituintes, incluindo aqueles com potencial antioxidante, alguns compostos fenólicos podem apresentar uma menor extração em solução aquosa. Deste modo, como esta pesquisa visa a caracterização química, dois extratos (metanólico e aquoso) foram empregados para a análise de polifenóis totais e atividade antioxidante na casca e folha da *Ilex paraguariensis*.

Ao comparar os resultados para uma mesma amostra, em diferentes extratos, o extrato aquoso da casca dos ramos de erva-mate mostrou menor teor de polifenóis totais (PT) e atividade antioxidante em relação ao extrato metanólico ($p < 0,05$) (Tabela 1), fato que sugere a presença de compostos fenólicos menos solúveis em água na casca.

Tabela 1 Teor de polifenóis totais (g/100g em equivalente de ácido gálico) e atividade antioxidante ($\mu\text{Mol/g}$ em equivalente de Trolox) em casca e folha “*in natura*” de erva-mate entre diferentes extratos.

Extratos	Teor de polifenóis totais (g/100g em equivalente de ácido gálico)		Atividade antioxidante ($\mu\text{Mol/g}$ em equivalente de Trolox)	
	Casca	Folha	Casca	Folha
Metanólico	17,50 \pm 0,66 ^a A	5,21 \pm 0,31 ^b B	620,72 \pm 18,45 ^a A	233,06 \pm 3,73 ^b B
Aquoso	12,53 \pm 0,60 ^a B	7,01 \pm 0,25 ^b A	300,33 \pm 2,49 ^a B	250,94 \pm 2,44 ^b A

CV %: < 4,6. Valores médios \pm DP de determinações em triplicata (resultados expressos em peso seco). Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os extratos ($p \leq 0,05$). * Decréscimo da absorbância a 515 nm foi determinado quando a reação alcançou platô: 60 min. para casca e 120 min. para a folha de erva-mate.

Resultado contrário foi encontrado na folha, com maior teor de PT e atividade antioxidante no extrato aquoso ($p < 0,05$), estando de acordo com Asolini (2006) e Bastos et al. (2007), que propõem melhor solubilização dos compostos fenólicos presentes na folha e em produtos de erva-mate (compostos principalmente por folhas) em água. Estes resultados indicam melhor solubilização dos PT da casca em solventes

de polaridade intermediária (extrato metanólico) e da folha em solventes mais polares (água). Entretanto, a solubilidade dos compostos fenólicos não varia somente de acordo com a polaridade do solvente utilizado na extração, pois a solubilidade destes compostos nas amostras também pode ser influenciada pela interação com outros constituintes do tecido vegetal e pelo grau de polimerização dos constituintes fenólicos (NACZK; SHAHIDI, 2004).

Normalmente, os compostos fenólicos mais solúveis em água são encontrados, principalmente, em células vasculares e na forma de glicosídeos, enquanto os compostos fenólicos menos solúveis predominam em material com maior concentração de tecido lignocelulósico, como é o caso da casca da *Ilex*, estando ligados aos constituintes das paredes celulares (SIMON et al., 1992; BENGOCHEA et al., 1997; SALIBA et al., 2001; DESCHAMPS; RAMOS, 2002; FURLONG et al., 2003; KUSUMOTO; SUZUKI, 2003; NACZK; SHAHIDI, 2006). De acordo com Pinelo et al. (2004), que compararam a extração de compostos fenólicos de resíduos lignocelulósicos utilizando três diferentes solventes (metanol, etanol e água), o metanol foi o solvente mais adequado para este tipo de biomassa.

De um modo geral, a folha e produtos comerciais de erva-mate se destacam por seu elevado teor de compostos fenólicos, que é superior ao encontrado em vinho tinto, chá verde (BIXBY et al., 2005), chás preto, de hortelã e de camomila (MORAES-de-SOUZA, 2007) e de folhas habitualmente utilizadas para chás e condimentos, como o alecrim, macela, sálvia e malva (ASOLINI et al., 2006).

No entanto, entre as duas amostras, os extratos da casca dos ramos de erva-mate descartados durante a colheita das folhas, apresentaram PT e capacidade de sequestrar radicais livres superiores ($p < 0,05$) ao encontrado nos extratos foliares. Os valores para os extratos desse resíduo (casca) também foram mais elevados que os resultados obtidos para o resíduo da etapa de trituração da erva-mate (pó do mate) em extrato metanólico, 11,51 g/100g e 371,58 $\mu\text{Mol Trolox/g}$, respectivamente (VEIRA et al., 2008). Referente ao teor de polifenóis na folha, Cardozo Júnior et al. (2007) encontraram PT entre 7,910 e 9,591 g/100g (base seca) em folhas de erva-mate colhidas no período de junho a agosto, valores similares ao reportado nesta pesquisa para o extrato aquoso do tecido foliar.

Apesar de diversos autores considerarem os antioxidantes presentes na folha e na erva-mate comercial com elevada capacidade de sequestrar radicais livres (FILIP et al., 2000; ACTIS-GORETTA et al., 2002; BIXBY et al., 2005; BRAVO; GOYA;

LECUMBERRI, 2007; RACANICCI; DANIELSEN; SKIBSTED, 2008), os resultados obtidos para a casca pelo método DPPH revelaram atividade antioxidante 2,6 e 1,2 vezes superiores para os extratos metanólico e aquoso, respectivamente, quando comparado aos valores encontrados na folha da *I. paraguariensis*. Estes resultados encorajam estudos posteriores sobre a ação antioxidante *in vivo* da casca de erva-mate, uma vez que Gugliucci (1996), ao avaliar o poder antioxidante *in vivo* da folha de erva-mate, mostrou que esse efeito contribui para reduzir a oxidação no plasma humano da LDL, uma lipoproteína associada ao desenvolvimento de doenças degenerativas como a aterosclerose. Além disto, Lunceford e Gugliucci (2005) demonstraram que os compostos antioxidantes presentes no extrato aquoso de *I. paraguariensis* previnem complicações vasculares decorrentes de diabetes.

O elevado teor de PT dos extratos resultou em aumento da atividade antioxidante. Estes dados sugerem que os compostos fenólicos são os principais responsáveis pela atividade antioxidante da erva-mate, estando de acordo com outros estudos (BIXBY et al., 2005; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; RUSAK et al., 2008; HECK; SCHMALKO; MEJIA, 2008). Entretanto, a capacidade de sequestrar radicais livres não depende apenas do conteúdo de polifenóis, mas também do tipo de composto(s) fenólico(s) (BASTOS et al., 2007). Levando isso em consideração, foi empregada a análise de cromatografia líquida de alta eficiência com o intuito de identificar os constituintes fenólicos presentes nos extratos, aquoso e metanólico.

3.2 Composição fenólica

Os compostos fenólicos identificados e quantificados na casca e folha de erva-mate em extrato aquoso e metanólico estão descritos nas Tabelas 2 e 3. No total, foram identificados e quantificados, quatro ácidos fenólicos na folha e sete ácidos fenólicos na casca. Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras para os compostos identificados no extrato aquoso, exceto para o ácido 4,5 dicafeoilquínico, superior na folha e o ácido caféico, não encontrado no extrato aquoso da casca.

Quanto aos resultados para extrato metanólico, os ácidos fenólicos foram significativamente superiores ($p < 0,05$) na casca. Os mesmos compostos foram encontrados nos extratos metanólico e aquoso das folhas, sendo esses previamente descritos para as folhas da *I. paraguariensis* (CARINI et al., 1998; FILIP et al., 2000;

STREIT et al., 2007; HECK; SCHMALCO; MEJIA, 2008; MARQUES; FARAH, 2009).

Tabela 2 Compostos fenólicos da casca e da folha “*in natura*” da erva-mate em extrato aquoso (mg/100 g)

Compostos fenólicos	Tempo de retenção (min.)	Casca de erva-mate	Folha de erva-mate
Ácido gálico	5,47	15,13 ± 0,60 ^a	12,49 ± 0,81 ^a
Ácido clorogênico	8,65	395,90 ± 64,29 ^a	468,81 ± 15,98 ^a
Ácido <i>p</i> -cumárico	11,07	ND	ND
Ácido sirínico	12,00	ND	ND
Ácido caféico	12,59	ND	1,79 ± 0,00
Ácido ferúlico	22,63	ND	ND
Ácido 4,5 dicafeoilquínico	39,81	52,64 ± 1,36 ^b	224,23 ± 17,13 ^a

CV %: < 11. Valores médios ± DP de determinações em triplicata (resultados expressos em peso seco). Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$). ND: Não detectado.

Tabela 3 - Compostos fenólicos da casca (resíduo) e da folha “*in natura*” de erva-mate em extrato metanólico (mg/100g).

Compostos fenólicos	Tempo de retenção (min.)	Casca de erva-mate	Folha de erva-mate
Ácido gálico	5,47	109,54 ± 2,35 ^a	32,15 ± 0,24 ^b
Ácido clorogênico	8,65	2928,25 ± 68,01 ^a	1608,23 ± 5,85 ^b
Ácido <i>p</i> -cumárico	11,07	0,36 ± 0,00	ND
Ácido sirínico	12,00	1,36 ± 0,18	ND
Ácido caféico	12,59	15,62 ± 1,06 ^a	2,59 ± 0,02 ^b
Ácido ferúlico	22,63	4,41 ± 0,00	ND
Ácido 4,5 dicafeoilquínico	39,81	5177,77 ± 603,49 ^a	896,39 ± 76,89 ^b

CV: < 14. Valores médios ± DP de determinações em triplicata (resultados expressos em peso seco). Letras minúsculas diferentes na mesma linha, indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$). ND: Não detectado.

Entretanto, para a casca, além destes ácidos fenólicos, foram detectados os ácidos sirínico, ferúlico e *p*-cumárico, frequentemente encontrados em resíduos agroindustriais associados à lignina, segundo os autores, Deschamps e Ramos (2002); Kusumoto e Suzuki (2003) e Naczki e Shahidi (2006). De acordo com Naczki e Shahidi (2006), os ácidos ferúlico e *p*-cumárico são constituintes comuns de paredes celulares, justificando a presença desses compostos na casca. Bravo, Goya e Lecumberri (2007) identificaram em pequena concentração na erva-mate comercial, ácido quínico

esterificado com ácido ferúlico e ácido *p*-cumárico, provavelmente provenientes da casca de ramos de menor diâmetro (talos), visto que o material era referente a um produto comercial de erva-mate constituído de folhas e em menor percentual, de talos.

Os ácidos ferúlico, siríngico e *p*-cumárico têm sido identificados no bagaço e em produtos da cana de açúcar (XU et al., 2005; AL ARNI; ZILLI; CONVERTI, 2007); o ácido ferúlico reportado em subprodutos do pseudofruto do caju, no espinafre, beterraba e quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) (XING; WHITE, 1997; CLIFFORD, 2000; BROINIZI et al., 2007) e o ácido siríngico, frequentemente identificado em madeiras e cascas de árvores, com destaque para as angiospermas (CHALLINOR, 1996), como nesse caso, a *I. paraguariensis*. De acordo com Dias, Maia e Nelson (1998), madeiras contendo ácido siríngico são utilizadas na confecção de barris para o envelhecimento de bebidas alcoólicas, como a aguardente, a fim de incorporar à bebida os compostos fenólicos da madeira, contribuindo para o aroma, cor e sabor do produto.

Nos extratos metanólicos, foi observado um perfil cromatográfico similar ao aquoso, quando se refere aos principais ácidos fenólicos detectados. Porém, em maior concentração na casca ($p < 0,05$), com destaque para o ácido 4,5 dicafeoilquínico, cerca de seis vezes superior quando comparado à folha, seguido do ácido clorogênico com o dobro da quantidade (Tabela 3).

Os valores mais elevados para o extrato metanólico comparado ao aquoso podem ter ocorrido pelo fato dos ácidos fenólicos serem mais solúveis em metanol e também por possivelmente terem sido oxidados pelas enzimas polifenoloxidasas (PFO) em extrato aquoso, com consequente polimerização e formação de quinonas. Assim, o emprego de água quente e de sonicação no preparo do extrato aquoso não foram totalmente eficientes para inativar as enzimas PFO.

O ácido caféico, segundo a literatura, tem sido identificado na *Ilex paraguariensis* em concentrações menores do que o ácido clorogênico, resultado coerente com o apresentado neste estudo (CARDOZO JÚNIOR et al., 2007; MATTILA; HELLSTRÖM, 2007; RIVELLI et al., 2007).

A *I. paraguariensis* é conhecida pelo elevado teor de compostos do grupo do ácido hidroxicinâmico, com destaque para os derivados do ácido caféico (FILIP et al., 2001; MARQUES; FARAH, 2009). Segundo Bravo, Goya e Lecumberri (2007), os ácidos classificados como hidroxicinâmicos predominam na erva-mate comercial (composta principalmente por folhas), correspondendo a aproximadamente 95 % dos constituintes fenólicos e desses, a maioria (em torno de 86 %), são derivados do ácido

caféico. O que é confirmado nesta pesquisa, que também revela que a casca, material até o momento não investigado, apresenta as mesmas características, além de dispor desses ácidos fenólicos em maior concentração.

Os ácidos gálico e siríngico foram os únicos compostos detectados que não pertencem ao grupo dos derivados do ácido hidroxicinâmico, pertencendo, segundo Wanasundara, Amarowicz e Shahidi (1994) ao grupo do ácido hidroxibenzóico, conhecidos por apresentarem menor atividade antioxidante.

Entre os ácidos fenólicos identificados nas amostras pertencentes ao grupo dos hidroxicinâmicos, a atividade antioxidante é maior nos derivados do ácido caféico, tanto no que se refere à sua ação como antioxidante em sistemas biológicos, bem como em alimentos de um modo geral (SOARES, 2002; LIU et al., 2009). Estando de acordo com Filip et al. (2000) e Fukumoto e Mazza (2000), que consideram os derivados do ácido caféico, como o ácido clorogênico e o ácido 4,5 dicafeoilquínico, com elevada capacidade de sequestrar radicais livres, o que provavelmente contribuiu para a elevada capacidade antioxidante das amostras, com destaque para a casca em extrato metanólico.

Ao ácido clorogênico e demais derivados do ácido caféico são atribuídas propriedades digestiva; hipocolesterolêmica; antimutagênica; antiviral, com destaque para os dicafeoilquínicos, como exemplo do ácido 4,5 dicafeoilquínico, reportado por impedir a replicação do vírus HIV; bactericida e capacidade de reduzir riscos de problemas neurodegenerativos (ZHU et al., 1999; GORZALCZANY et al., 2001; LINDSAY et al., 2002; YOSHIMOTO et al., 2002; ASOLINI et al., 2006; PREDIGER et al., 2008; QUEFFÉLEC et al., 2008). Farah et al. (2008) observaram elevada biodisponibilidade de compostos derivados do ácido caféico ao organismo humano, presentes em extrato hidroalcoólico do café verde submetido à técnica de *spray-drier* e encapsulação. O café verde é considerado uma das principais fontes de derivados do ácido caféico e por esta característica, muito utilizado para a produção de nutracêuticos (FARAH et al., 2008). Entretanto, a folha “*in natura*” e com maior destaque a casca da erva-mate dispõem desses compostos em quantidade semelhante e em alguns casos em maior concentração (FARAH; DONANGELO, 2006; FARAH et al., 2008), sugerindo o uso da casca da *Ilex paraguariensis* como fonte alimentar de compostos fenólicos, assim como para ser explorada no desenvolvimento de fármacos, produtos nutracêuticos e suplementos alimentares.

3.3 Composição de metilxantinas

A Tabela 4 mostra os valores de cafeína, teobromina e teofilina da casca e da folha de erva-mate. O perfil cromatográfico dos padrões de metilxantinas é apresentado na Figura 1, revelando seus tempos de retenção, bem como das amostras de casca e folha.

Teobromina, teofilina e cafeína, metilxantinas previamente determinadas em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.), café (*Coffea arabica*), cacau (*Theobroma cacao* L.) e sementes de guaraná (*Paullinia cupana*) (CHEN et al., 1998; SALDAÑA et al., 2002), foram também encontradas na casca da erva-mate.

A casca revelou menor quantidade de cafeína (0,61 mg/100 mg) que a folha (0,82 mg/100 mg). Não foi encontrada diferença significativa ($p > 0,05$) entre o conteúdo de teobromina da folha (0,56 mg/100 mg) e da casca (0,30 mg/100 mg). A casca de erva-mate apresentou quantidade significativamente superior ($p < 0,05$) de teofilina (0,13 mg/100 g) em relação à folha. Composto muito estudado, devido à sua aplicação terapêutica, como vasodilatador periférico, diurético e relaxante muscular (ITO; CROZIER; AISHIHARA, 1997).

Tabela 4 Conteúdo (mg/100 mg) de cafeína, teobromina e teofilina em casca e folha “*in natura*” de erva-mate.

Parte da planta	Cafeína	Teobromina	Teofilina
Casca	0,61 ± 0,01 ^b	0,30 ± 0,01 ^a	0,13 ± 0,00 ^a
Folha	0,82 ± 0,01 ^a	0,56 ± 0,09 ^a	0,09 ± 0,01 ^b

CV %: < 14. Valores médios ± DP de determinações em triplicata (resultados expressos em peso seco). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Estes resultados são coerentes com dois trabalhos encontrados na literatura, que relatam o predomínio de cafeína na folha, comparado à casca. Lohmann (1918) apud Paula (1968) encontrou 0,44 mg/100 mg de cafeína na casca e 0,78 mg/100 mg na folha e Mazzafera (1994), 0,54 mg/100 mg de cafeína na folha e 0,15 mg/100 mg na casca da *I. paraguariensis*. Lohmann (1918) apud Paula (1968), assim como no presente estudo, encontraram valores de teobromina semelhantes para a casca (0,068 mg/100 mg) e a folha (0,072 mg/100 mg). Ao contrário de Mazzafera (1994), que encontrou concentração de teobromina superior na casca (0,0695 mg/100mg) quando comparada à

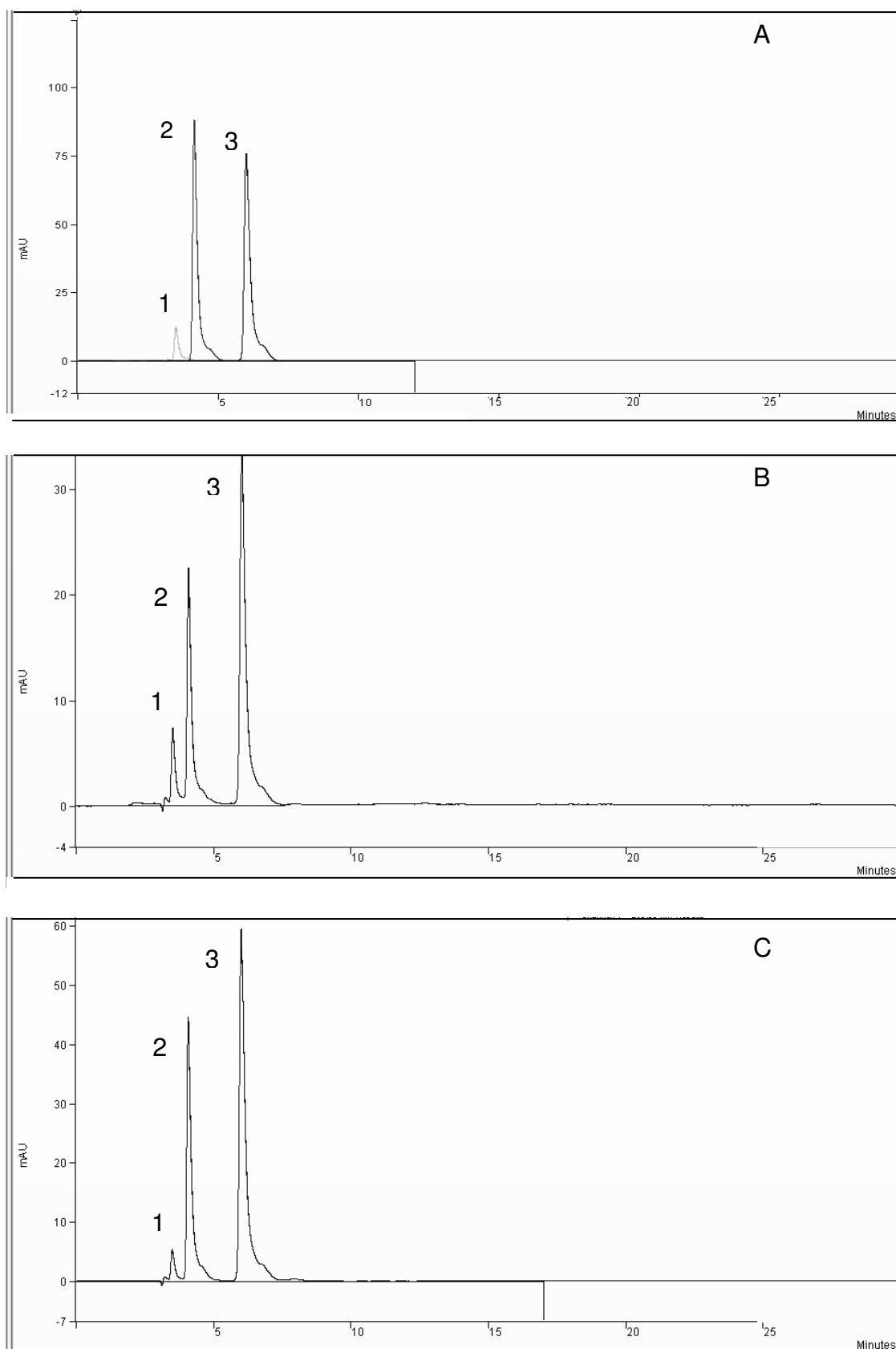


Figura 1 Cromatograma dos padrões de metilxantina (A); casca de erva-mate (B) e folha de erva-mate (C). Detecção a 280 nm. Identificação dos picos: 1 teofilina (3,5 min.); 2, teobromina (4,1 min.); 3 cafeína (6,0 min.), em CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

folha da *Ilex* (0,0340 mg/100mg).

Não foram encontradas na literatura, pesquisas que relatem a presença de teofilina em casca de erva-mate. Em contraste com a teobromina e a cafeína, teofilina tem sido identificada em concentrações reduzidas em folha de erva-mate (MAZZAFERA, 1994; ITO; CROZIER; ASHIHARA, 1997; SALDAÑA; MOHAMED; MAZZAFERA, 2000). Heck e Mejia (2007) referem que isso pode ocorrer pelo fato da teofilina ser um composto intermediário do catabolismo da cafeína nas plantas, o que também poderia levar a não identificação deste composto em algumas análises com a erva-mate (ITO; CROZIER; ASHIHARA, 1997; SCHUBERT et al., 2006; CANSIAN et al., 2008; STRASSMANN et al., 2008; VIEIRA et al., 2008).

Os teores de cafeína e teobromina obtidos nas amostras de folhas de erva-mate estão dentro da faixa encontrada na literatura, 0,02 – 2,15 mg/100 mg e 0,026 – 0,75 mg/100 mg, respectivamente (MAZZAFERA, 1994; SALDAÑA et al., 1999; COELHO et al., 2007; GNOATTO et al., 2007). Entretanto, o teor de teofilina da folha para o presente estudo ficou um pouco mais elevado ao referenciado por Mazzafera (1994) e Saldaña et al. (1999), que determinaram valores entre 0,003 – 0,02 mg/100 mg.

Metilxantinas têm demonstrado atividades biológicas como, por exemplo, estimulação do sistema nervoso central e centros respiratórios, ação diurética e vasoconstrição do sistema vascular central (KIKATANI; WATANABE; SHIBUYA, 1993; MAZZAFERA, 1994; BASTOS et al., 2006). Além disso, Strassmann et al. (2008), consideram que as metilxantinas em conjunto com outros compostos ativos da erva-mate, como os compostos fenólicos, podem provocar um efeito indutor no início dos processos de formação de vasos sanguíneos em embriões de *Gallus domesticus*, o que sugere potencial terapêutico e/ ou profilático em casos de distúrbios cardiovasculares e isquemia.

4 CONCLUSÃO

Neste estudo ficou evidente a elevada concentração de polifenóis totais e atividade antioxidante da casca de erva-mate, tanto em extrato aquoso como em extrato metanólico, valores superiores ao da folha ($p < 0,05$). Dentre os ácidos fenólicos identificados, foram significativamente superiores ($p < 0,05$) na casca em extrato metanólico. Referente às metilxantinas, cafeína, teobromina e teofilina, foram encontradas nas amostras em concentrações consideráveis, revelando ser também a casca fonte dessa classe de compostos.

Foi possível verificar que a casca, considerada um resíduo até o momento não investigado, pode dispor de elevado potencial de aplicação para o desenvolvimento de novos produtos alimentares ricos em compostos bioativos, sendo que para tanto, deve-se realizar testes *in vivo* para avaliar presença ou não de toxicidade na casca. A mesma também pode ser utilizada para a extração de substâncias de importante valor comercial como a cafeína, teofilina e derivados do ácido caféico. Os resultados encontrados instigam estudos futuros, a fim de viabilizar a exploração deste resíduo e ampliar o uso da planta erva-mate.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACTIS-GORETTA, L.; MACKENCIE, G. G.; OTEIZA, P. I.; FRAGA, C. G. Comparative study of the antioxidant capacity of wines and other plant-derived beverages. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 957, p. 279–283, 2002.
- AL ARNI, S.; ZILLI, M.; CONVERTI, A. Solubilization of lignin components of food concern from sugarcane bagasse by alkaline hydrolysis. **Ciencia y Tecnologia Alimentaria**, v. 5, p. 271-277, 2007.
- ÂNGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 1-9, 2007.
- ASOLINI, F. C.; TEDESCO, A. M.; CARPES, S. T.; FERRAZ, C.; ALENCAR, S. M. de. Atividade antioxidante e bacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 209 – 215, 2006.
- BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; YARA S. Q.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive Compounds Content of Chimarrão Infusions Related to the Moisture of Yerba Maté (*Ilex Paraguariensis*) Leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, p. 399-404, 2006.
- BASTOS, D. H. M.; SALDANHA, L. A.; CATHARINO, R. R.; SAWAYA, A. C. H. F.; CUNHA, I. B. S.; CARVALHO, P. O.; EBERLIN, M. N. Phenolic antioxidants identified by ESI-MS from yerba-maté (*Ilex paraguariensis*) and green tea (*Camélia sinensis*) extracts. **Molecules**, v. 12, p. 423 – 432, 2007.
- BENGOCHEA, M. L.; SANCHO, A. I.; BARTOLOMÉ, B.; ESTRELLA, I.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; HERNÁNDEZ, M. T. Phenolic Composition of Industrially Manufactured Purées and Concentrates from Peach and Apple Fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 4071-4075, 1997.
- BIXBY, M.; SPIELER, L.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: A comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian cell cytotoxicity. **Life Sciences**, v. 77, p. 345-358, 2005.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm-Wiss Technology**, v. 22, p. 25-30, 2005.
- BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393 – 405, 2007.

- BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S. de; SILVA, A. M. de O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale* L.) **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 902-908, 2007.
- CANSIAN, R. L.; MOSSI, A. J.; MAZUTTI, M.; OLIVEIRA, J. V.; PAROUL, N.; DARIVA, C.; ECHEVERRIGARAY, S. Semi-volatile Compounds Variation among Brazilian Populations of *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, p. 175 – 181, 2008.
- CARDOZO JÚNIOR, E. L.; FERRARESE-FILHO, O.; CARDOZO FILHO, L.; FERRARESE, M. de L. L.; DONADUZZI, C. M.; STURION, J. A. Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) progenies grown in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 553-558, 2007.
- CARINI, M.; FACINO, R. M.; ALDINI, G.; CALLONI, M.; COLOMBO, L. Characterization of phenolic antioxidants from mate (*Ilex paraguariensis*) by liquid chromatography mass spectrometry and liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 12, p. 1813–1819, 1998.
- CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G. de.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, p. 441-449, 2007.
- CHALLINOR, J. M. Characterisation of wood extractives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of quaternary ammonium hydroxide extracts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 37, p. 1-13, 1996.
- CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. de. Polyphenolic Compounds, Antioxidant Capacity, and Quinone Reductase Activity of an Aqueous Extract of *Ardisia compressa* in Comparison to Mate (*Ilex paraguariensis*) and Green (*Camellia sinensis*) Teas. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 3583-3589, 2004.
- CHEN, Q.; MOU, S.; HOU.; NI, Z. Simultaneous determination of caffeine, theobromine and theophylline in foods and pharmaceutical preparations by using ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 371, p. 287-296, 1998.
- CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80 p. 1033-1043, 2000.
- COELHO, G. C.; RACHWAL, M.; DEDECEK, R.A.; CURCIO, G. R.; NIETSCHKE, K.; E.; SCHENKEL, E. P. Effect of light intensity on methylxanthine contents of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Biochemical systematics and ecology**, v. 35, p. 75-80, 2007.

DA CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, v. 12, p. 107-113, 2002.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, p. 331-334, 1998.

DECHAMPS, F. C.; RAMOS, L. P. Método para a determinação de ácidos fenólicos na parede celular de forragens. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, p. 1634 – 1639, 2002.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. de.; Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 193-204, 2002.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, p. 23-36, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO, M.; DONANGELO, C. M.; LAFAY, S. Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans. **The Journal of Nutrition**, v. 138, p. 2309 – 2315, 2008.

FILIP, R.; LÓPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. **Fitoterapia**, v. 72, n. 7. p.774 - 778, 2001.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G.; Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1437-1446, 2000.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3597-3604, 2000.

FURLONG, E. B.; COLLA, E.; BORTOLATO, D. S.; BAISCH, A. L. M.; SOUZA-SOARES, L. A. de. Avaliação do potencial de compostos fenólicos em tecidos vegetais. **Vetor**, v.13, p. 105-114, 2003.

GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. ST.-HIL., aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, p. 304 – 307, 2007.

GOLDENBERG, D. Maté: a risk factor for oral and oropharyngeal cancer. **Oral Oncology**, v. 38, p. 646–649, 2002.

GÖRGEN, M.; TURATTI, K.; MEDEIROS, A. R.; BUFFON, A.; BONAN, C. D.; SARKIS, J. J. F.; PEREIRA, G. S. Aqueous extract of *Ilex paraguariensis* decreases

nucleotide hydrolysis in rat blood serum. **Journal of Ethnopharmacology**, v.97, p.73–77, 2005.

GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINÓ, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleretic effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291 – 294, 2001.

GUGLIUCCI, A. Antioxidant Effects of *Ilex Paraguariensis*: Induction of Decreased Oxidability of Human LDL *in Vivo*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 224, p. 338–344, 1996.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba-Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, p.138-151, 2007.

HECK, C. I.; SCHMALKO, M.; MEJIA, E. G. de. Effect of Growing and Drying Conditions on the Phenolic Composition of Mate Teas (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 8394-8403, 2008.

HOU, W. C.; LIN, R. D.; CHENG, K. T.; HUNG, Y. T.; CHO, C. H.; CHEN, C. H.; HWANG, S.Y.; LEE, M. H. Free radical-scavenging activity of Taiwanese native plants. **Phytomedicine**, v.10, p.170 – 175, 2003.

ITO, E.; CROZIER, A.; AISHIHARA, H. Theophylline metabolism in higher plants. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1336, p. 323–330, 1997.

KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J.; PIHLAJA K.; KUJALA, T, S.; HEINONEN, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 3954 - 3962, 1999.

KIKATANI, T.; WATANABE, Y.; SHIBUYA, T. Different effects of methylxanthines on central serotonergic postsynaptic neurons in a mouse behavioral model. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 44, p. 457-461, 1993.

KIM, Y. K.; GUO, Q.; PACKER, L. Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, v. 172, p. 149-156, 2002.

KUSUMOTO, D.; SUZUKI, K. Spatial distribution and time-course of polyphenol accumulation as a defense response induced by wounding in the phloem of *chamaecyparis obtusa*. **New Phytologist**, v. 159, p. 167 – 173, 2003.

LINDSAY, J.; LAURIN, D.; VERREAULT, R.; HÉBERT, R.; HELLIWELL, B.;HILL, G. H.; MCDOWELL, I. Risk Factors for Alzheimer’s Disease: A Prospective Analysis from the Canadian Study of Health and Aging. **American Journal of Epidemiology**, v. 156, p. 445 – 453, 2002.

LIU, L.; SUN, Y.; LAURA, T.; LIANG, X.; YE, H.; ZENG, X. Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of kudingcha made from *Ilex kudingcha* C.J. Tseng. **Food Chemistry**, v.112, p. 35–41, 2009.

LUNCEFORD, N.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. **Fitoterapia**, v. 76 p. 419– 427, 2005.

MARQUES, V.; FARAH, A.; Chlorogenic acids and related compounds in medicinal plants and infusions. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1370 – 1376, 2009.

MATTILA, P.; HELLSTRÖM, J. Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 152–160, 2007.

MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill)**. 2^aed, EMATER–Paraná: Curitiba, Brasil, 1991. 104p

MAZZAFERA, P. Caffeine, Theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, p. 149 – 151, 1994.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Colombo, Paraná: Embrapa Florestas, 2004 (Série Documentos).

MENDES, R. F.; CARLINI, E. A. Brazilian plants as possible adaptogens: An ethnopharmacological survey of books edited in Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 109, p. 493–500, 2007.

MORAES-DE-SOUZA, R. A.; Potencial antioxidante e composição fenólica de infusões de ervas consumidas no Brasil. 2004. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2007.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extracion and analysis. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 41, p. 1523-1542, 2006.

PAULA, R. D. de G. **Novos estudos sobre o mate**. Rio de Janeiro, Ministério da Indústria e do Comercio/Instituto Nacional de Tecnologia, 1968. p 11-46.

PINELO, M.; RUBILAR, M.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). **Food Chemistry**, v. 85, p. 267–273, 2004.

PREDIGER, R. D. S.; FERNANDES, M. S.; WOPEREIS, D. R. S.; PEREIRA, V. S.; BOSSE, T. S.; SILVA, C. B. da.; CARRADORE, R. S.; MACHADO, M. S.; RACANICCI, A. M. C.; DANIELSEN, B.; SKIBSTED, L. H. Mate (*Ilex*

paraguariensis) as a source of water extractable antioxidant for use in chicken meat. **European Food Research Technology**, v. 227 p. 255–260, 2008.

QUEFFÉLEC, C.; BAILLY, F.; MBEMBA, G.; MOUSCADET, J.; HAYES, S.; DEBYSER, Z.; WITVROUW, M.; COTELLE, P. Synthesis and antiviral properties of some polyphenols related to salvia genus. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, p. 4736-4740, 2008.

RACANICCI, A. M. C.; DANIELSEN, B.; SKIBSTED, L. H. Mate (*Ilex paraguariensis*) as a source of water extractable antioxidant for use in chicken meat. **European Food Research Technology**, v. 227 p. 255–260, 2008.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 6^o ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 2001. 906p.

REGINATTO, F. H.; ATHAYDE, M. L.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Methylxanthines Accumulation in *Ilex* Species - Caffeine and Theobromine in Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*) and Other *Ilex* Species. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 443 - 446, 1999.

RIVELLI, D. P.; SILVA, V. V. da.; ROPKE, C. D.; MIRANDA, D. V.; ALMEIDA, R. L.; SAWADA, T. C. H.; BARROS, S. B. de. M. Simultaneous determination of chlorogenic acid, caffeic acid and caffeine in hydroalcoholic and aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* by HPLC and correlation with antioxidant capacity of the extracts by DPPH· reduction. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 43, p. 215-222, 2007.

ROBB, C. S.; GELDART, S. E.; SEELNBINDER, J. A.; BROWN, P. R. Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 25, p. 787-801, 2002.

RUSAK, G.; KOMES, D.; LIKIC, S.; HORZIC, D.; KOVAC, M. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. **Food Chemistry**, v. 110, p. 852–858, 2008.

SALDAÑA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; BAER, M. G.; MAZZAFERA, P. Extraction of purine alkaloids from mate (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 47, p. 3804-3808, 1999.

SALDAÑA, M. D. A.; MOHAMED, R. S.; MAZZAFERA, P. Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from mate tea leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 251-259, 2000.

SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R. S.; BRUNNER, G. Extraction of methylxanthines from guaraná, seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical carbon dioxide and ethanol. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 4820-4826, 2002.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. R.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SANTOS, R. I. dos. Metabolismo básico e origem dos metabólitos secundários. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2^o ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 403 – 434p.

SCHINELLA, G. R.; TROIANI, G.; DÁVILA, V.; BUSCHIAZZO, P. M. de.; TOURNIER, H. A. Antioxidant Effects of an Aqueous Extract of *Ilex paraguariensis*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 269, p. 357-360, 2000.

SCHUBERT, A.; ZANIN, F. F.; PEREIRA, D. F.; ATHAYDE, M. L. Variação anual de metilxantinas totais em amostras de *Ilex paraguariensis* a. St. - Hil. (erva-mate) em Ijuí e Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 29, p. 1233-1236, 2006.

SCHULDT, E. Z.; BET, A. C.; HORT, M. A.; ISNSEN, C.; MARASCHIN, M.; CKLESS, K.; RIBEIRO-DO-VALLE. An ethyl acetate fraction obtained from a southern brazilian red wine relaxes rat mesenteric arterial bed through hyperpolarization and NO-cGMP pathway. **Vascular Pharmacology**, v. 43, p. 62-68, 2005.

SILVA, B. M.; ANDRADE, P. B.; VALENTÃO, P.; FERRERES, F.; ROSA M. SEABRA, R. M.; FERREIRA, M. A. Quince (*Cydonia oblonga* Miller) Fruit (Pulp, Peel, and Seed and Jam: Antioxidant Activity. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 4705-4712, 2004.

SIMON, B. F. de.; PÉREZ-ILZARBE, J.; HERNANDEZ, T.; GÓMEZ-COROVÉS, C.; ESTRELLA, I. Importance of Phenolic Compounds for the Characterization of Fruit Juices. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, p. 1531-1535, 1992.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, p.144-149, 1965.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, p. 71-81, 2002.

STRASSMANN, B. B.; VIEIRA, A. R.; PEDROTTI, E. L.; MORAIS, H. N. F.; DIAS, P. F.; MARASCHIN, M. N. N. Quantitation of methylxanthinic alkaloids and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis*) and their effects on blood vessel formation in chick embryos. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 8348 – 8353, 2008.

STREIT, N. M.; HECKTHEUER, L. H. R.; CANTO, M. W.; MALLMANN, C. A.; STRECK, L.; PARODI, T. V.; CANTERLE, L. P. Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Chemistry**, v. 102, p. 560–564, 2007.

TAMASI, O. P.; FILIP, R.; FERRARO, G.; CALVIÑO, A. M. Total Polyphenol Content and Perceived Astringency of Yerba Mate “*Ilex paraguariensis*” Infusions. **Journal of Sensory Studies**, v. 22, p. 653–664, 2007.

TUNG, Y. T.; WU, J.; KUO, Y.; CHANG, S. Antioxidant activities of natural phenolic compounds from *Acacia confusa* bark. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1120–1123, 2007.

VIDOR, M. A.; RUIZ, C. P.; MORENO, S. M.; FLOSS, P. A. Marcadores moleculares em estudos de caracterização de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil): o sabor. **Ciência rural**, v. 32 n. 3, 2002. 8 p.

VIEIRA, M. A.; ROVARIS, A. A.; MARASCHIN, M.; SIMAS, K. N. de.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTÁ, R.; AMBONI, R. D. M. C.; PEDRO L. M. BARRETO, P. L. B.; AMANTE, E. R. Chemical Characterization of Candy Made of Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4637–4642, 2008.

WANASUNDARA, U.; AMAROWICZ, R.; SHAHIDI, F. Isolation and identification of an antioxidative component in canola. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1285–1290, 1994.

XING, Y.; WHITE, P. J. Identification and function of antioxidants from oat groats and hulls. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 303–307, 1997.

XU, F.; SUN, R.; SUN, J.; LIU, C.; HE, B.; FAN, J. Determination of cell wall ferulic and *p*-coumaric acids in sugarcane bagasse. **Analytica Chimica Acta**, v. 522, p. 207 – 217, 2005.

YOSHIMOTO, M.; YAHARA, S.; OKUNO, S.; ISLAM, M. S.; ISHIGURO, K.; YAMAKAWA, O. Antimutagenicity of mono-, di-, and tricaffeoylquinic acid derivatives isolated from sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaf. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 66, p. 2336–2341, 2002.

ZHU, K.; CORDEIRO, M. L.; ATIENZA, J.; ROBINSON, W. E.; CHOW, S. A. Irreversible inhibition of human immunodeficiency virus type 1 integrase by dicaffeoylquinic acids. **Journal of Virology**, v. 73, p. 3309–3316, 1999.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A casca dos ramos de erva-mate descartados no campo durante a colheita ($\varnothing > 10$ mm) possui elevada atividade antioxidante *in vitro* e representa uma fonte de compostos fenólicos, com destaque para os derivados do ácido caféico; fibras alimentares, principalmente as fibras insolúveis e minerais, tendo apresentado valores superiores ao da folha de erva-mate “*in natura*”. Além disso, as metilxantinas, cafeína, teobromina e teofilina, conhecidas por sua presença na folha, também são encontradas na casca, sendo a teofilina superior neste tecido vegetal. Estas características tendem a conferir a este resíduo grande potencial de aproveitamento para a indústria de alimentos, indústria farmacêutica, química em geral e entre outros setores.

A concentração de óleos essenciais nas amostras foi de 0,01 %, com o predomínio de ésteres na casca, o que sugere uma forte influência desta classe de compostos voláteis no seu aroma.

As análises de microscopia possibilitaram conhecer as estruturas que compõem a casca e a localização de parte dos seus constituintes. Estes dados, juntamente com as investigações da composição de açúcares neutros dos constituintes da parede celular, como a celulose e hemicelulose, podem contribuir para a autenticidade da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. e instigam futuros trabalhos para elucidar aspectos estruturais e físico-químicos dos polissacarídeos presentes. A caracterização de açúcares neutros nas folhas e cascas desta planta, bem como a caracterização química e morfológica da casca da erva-mate são muito escassas, sendo este um estudo pioneiro.

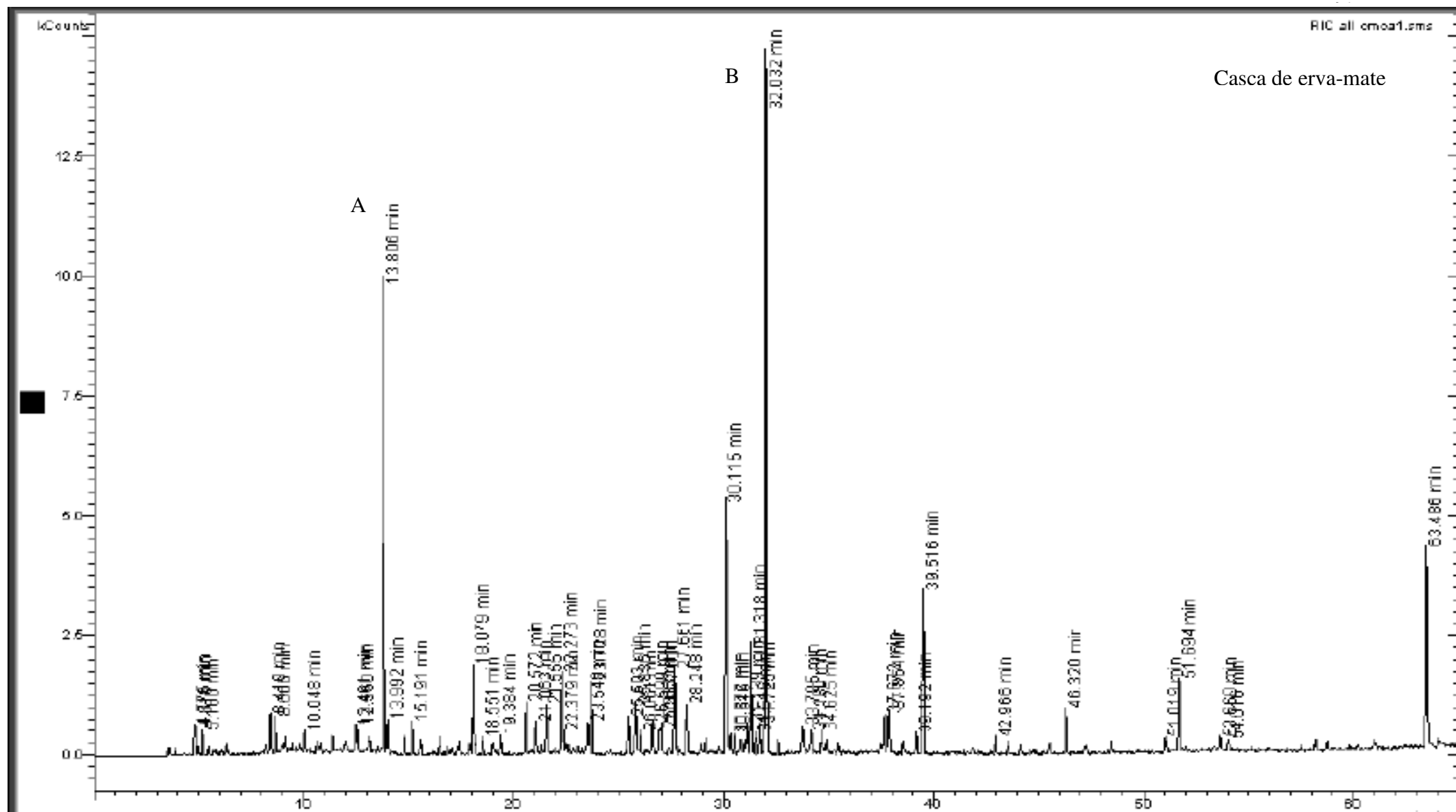
Diante da caracterização da casca, vê-se a importância em realizar testes *in vivo* para verificar possíveis benefícios da mesma para a saúde humana e presença ou não de toxidade.

Os resultados desta pesquisa abrem novas possibilidades de estudo referentes à aplicação de outra parte da planta erva-mate além da folha. Tem-se o intuito de com este trabalho contribuir para que os produtores de erva-mate e demais interessados, a partir de estudos complementares, consigam vislumbrar aplicações para este resíduo agroindustrial, a fim de agregar valor ao mesmo e fortalecer a cultura da erva-mate.

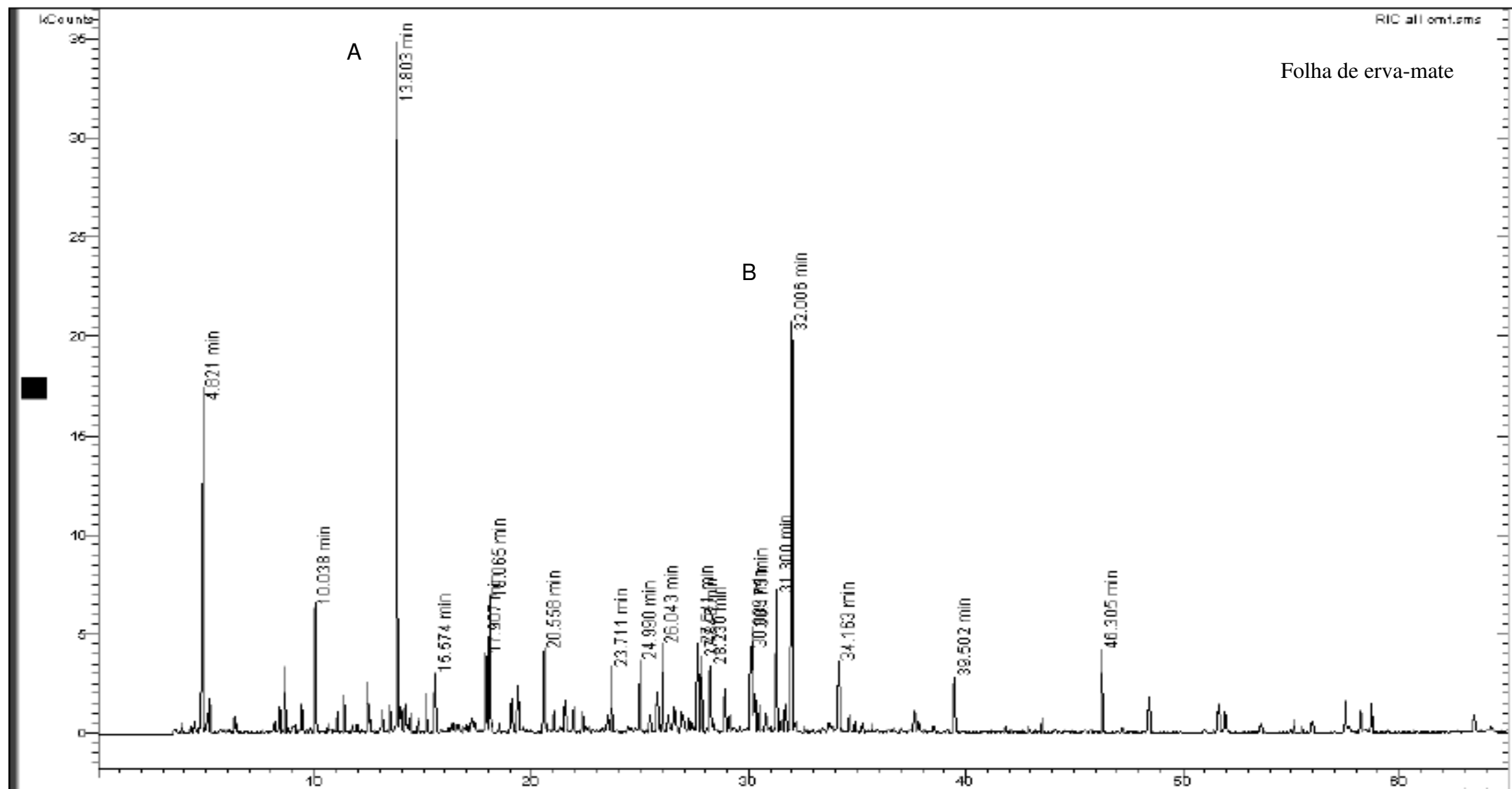
APÊNDICES

APÊNDICE A

Perfil cromatográfico do óleo essencial da casca e da folha da erva-mate.



Perfil cromatográfico do óleo essencial da casca de erva-mate, coletada de árvores com 20 anos de idade plantadas em sistema de cultivo adensado em agosto de 2007. A = Linalol; B = 10-metil-undecanoato de metila.



Perfil cromatográfico do óleo essencial da folha de erva-mate, coletada de árvores com 20 anos de idade plantadas em sistema de cultivo adensado em agosto de 2007. A = Linalol; B = 10-metil- undecanoato de metila.

ANEXOS

ANEXO A

Parte do capítulo 2 apresentado na forma de apresentação oral e de resumo no XIV Congreso Latinoamericano de Nutricionistas Dietistas – Un Compromiso Del Nutricionista Latinoamericano, Viña del Mar, Chile, outubro de 2008.



XIV CONGRESO LATINOAMERICANO DE NUTRICIONISTAS DIETISTAS
UN COMPROMISO DEL NUTRICIONISTA LATINOAMERICANO
15 al 18 de Octubre 2008

Santiago, 6 de septiembre 2008.

Nombre del ponente: **CRISTIANE MANFÉ PAGLIOSA**

Co autores: Vielra M.A, Tramonte K.C, Simas K.M, Bebbier R.C, De Francisco A, Amarita E.R, Amboni R.D.M

Estimado Investigador:

No es grato comunicarle que su trabajo:

"FIBRA ALIMENTARIA Y POLIFENOLES DE LAS HOJAS DEL MATE Y DE SU SUBPRODUCTO"

Fue aceptado para presentarse bajo la modalidad de comunicación oral.

Su exposición se realizará el día 16 DE Octubre, en la Sala Palma Lobby del Hotel del Mar

A las 14.30 hrs.

IMPORTANTE

Es obligatorio que la persona que presenta el trabajo, se encuentre debidamente inscrita.

El material audiovisual que utilice, deberá entregarlo en la Sala de Audiovisuales al menos 20 minutos antes del inicio de la sesión.


Delfina López Real
Comité Científico



SALA PALMA LOBBY

PRESIDENTE

Nutr. MSc. Marcela Alviña W. (Chile)

SECRETARIA

Nutr. MSc. Nury Hernández D. (México)

OCTUBRE 16 de 2008

ALIMENTOS

A-02. FIBRA ALIMENTARIA Y POLIFENOLES DE LAS HOJAS DEL MATE Y DE SU SUBPRODUCTO

Pagliosa C.M. (1), Vieira M.A. (1), Tronante K.C. (1),
Bulber R.C. (2), De Francisco A. (2), Amante E.R. (1),
Amorini R.D.M.C. (1)

(1) Laboratorio de Frutas y Hortalizas, (2) Laboratorio de
Ciencia y Tecnología de Cereales.

Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos,
Universidade Federal de Santa Catarina

Introducción: La hierba mate o mate (*Ilex paraguariensis*) es una planta natural del Brasil, Paraguay y Argentina, consumida en la forma de infusiones. Conocida como una bebida estimulante y que se ha difundido por otros países del mundo. Las hojas son la materia prima principal para el desarrollo de estas bebidas y el foco de investigaciones en el área de la salud. Sin embargo, los beneficios de otras partes de la planta han sido poco explorados.

Objetivo: Evaluar el contenido de polifenoles totales (método Folin - Ciocalteu) y fibra alimentaria total (método AOAC) de las hojas del mate y del subproducto (cáscaras) generados durante la selección de la materia prima para el procesamiento de la planta.

Resultados: El contenido de polifenoles totales (extracto acuoso) de la cáscara (12,53 g/100g) fue superior al de la hoja (7,1 g/100g). Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre el contenido de fibra alimentaria total de la hoja, 39,81 g/100g y el de la cáscara, 54,81 g/100g.

Conclusiones: Estos compuestos presentes en una alimentación equilibrada pueden asegurar los beneficios para la salud humana, contribuyendo para una menor incidencia de complicaciones crónicas degenerativas. Estos resultados motivan estudios futuros para evaluar la composición fenólica y la asociación con la capacidad antioxidante de los mismos, fuera de caracterizar las fibras alimentarias de la rama y de la hoja del mate.

A-05. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE OSTRAS (*Crassostrea gigas*) CULTIVADAS EM FLORIANÓPOLIS-BRASIL EM DOIS PERÍODOS DO ANO.

Jane Parisenti (1), Roberta Coetani (1), Vera Lúcia C. G.
Tronante (1), Gerson Luis Faccini (1)

(1) Universidade Federal de Santa Catarina - Laboratório
de Nutrição Experimental

Introducción: A composição das ostras pode variar conforme a espécie, maturação sexual, local de cultivo, alimentação, estação do ano e temperatura da água de cultivo.

Objetivo: Analisar a variação da composição centesimal de ostras em dois períodos do ano.

Metodologia: As ostras foram coletadas em fevereiro (verão: água a 26°C) e outubro (primavera: água a 20°C). As amostras foram secas em estufa a 60°C por 48 horas e trituradas. As análises foram realizadas segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985), em triplicata.

Resultados: As ostras coletadas na primavera em relação as do verão apresentaram maior teor de proteínas (9,56,4g%), lipídios (2,71,5g%) e carboidratos (0,97,3g%) e conseqüente maior valor calórico (98/60Cal/100g). O teor de cinzas não variou (1,6g%) e a umidade foi inferior nas da primavera (77g%) em relação as do verão (85g%).

Conclusiones: As ostras a apresentam variação da sua composição conforme o período do ano analisado em relação a proteínas, lipídios, carboidratos e umidade, portanto, as ostras coletadas no verão a apresentaram menor valor calórico e concentração de nutrientes do que as da primavera.

A-06. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DEL CAMARÓN *LITOPENAEUS VANNAMEI* CULTIVADOS EN LA REGIÓN DE SANTA CATARINA/BRASIL

Tronante, M. C. G. (1); Freygang, J. S.; Lencina, S. (2); Fiedla, K. J. (2)

(1) Programa de Pós-graduação em Nutrição, Universidade

Federal de Santa Catarina, Brasil;

(2) Graduação em Nutrição, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Introducción: Fruto del mar, que por lo general se consume en las regiones costeras, es considerado importante fuente de proteínas y minerales de alto valor biológico, con un bajo valor calórico y niveles de grasas. Entre los frutos del mar, camarones *Litopenaeus vannamei* son muy apreciados y producidos en la región costera de Santa Catarina.

Objetivo: Caracterizar la composición centesimal de camarón *Litopenaeus vannamei*, crudos y cocidos cultivados en la región de Santa Catarina.

Metodología: La determinación de la composición centesimal de las muestras fue realizado en triplicata en el Laboratorio de Nutrición Experimental de la Universidad Federal de Santa Catarina, siguiendo los métodos oficiales de la Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2005).

Resultados: Con el análisis de camarones al natura hubo un 77,64% de humedad, un 16,2g% de proteínas un 0,99g% de materia grasa, un 3,84g% de hidratos de carbono, un 1,38g% de cenizas y 88,58 Kcal/100g. Con el análisis de camarones cocidos hubo un 68g% de humedad, un 22,7g% de proteínas, un 1,5g% de materia

ANEXO B

Parte do capítulo 2 apresentado na forma de resumo no III Congresso Internacional de Ciência y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina, abril de 2009.

Composition of minerals and dietary fiber of leaves and residues of
harvesting *erva-mate* (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil)

Pagliosa CM, Fritzen-Freire CB, Negrão A N, Tramonte KC, Vieira MA,
Bebber R, Faccin GL, Amboni RDMC

Dep. Ciência e Tec. de Alimentos, C. Cs. Agrárias, U. Fed. de Santa Catarina, Florianópolis, SC,
Brasil

negrãonegrão@gmail.com

Widely consumed in Brazil, Argentina, Paraguay and Uruguay, the *erva-mate* or *yerba-mate* (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil) is economically, a very important plant in South America, which is gaining rapid introduction into the world market. *Ervamate* has recently been highly publicized for its health benefits, scientific literature reports that *erva-mate* can be hypocholesterolemic, hepatoprotective, diuretic, antithrombotic and antioxidant. The leaves and branches with diameter smaller are the base to development of products. Meanwhile, industries require branches increasingly thin and, in some cases, only leaves, with the consequent discard in the harvesting of large amounts of branches and bark. The leaves are the main focus of searches while the barks have not been explored. The objectives of this study were to assess levels of minerals (method of AOAC) and dietary fiber, soluble and insoluble (method of AOAC) of the leaves and bark (residues) from *erva-mate* tree. The samples were collected from plants with 20 years of age, cultivated in system density of mate in sub-forest area from forest of araucarias. In the bark, the content in mg/100 g of Ca (1094.53), Mn (30.71), Cu (1.34) e Zn (7.67) were significantly higher than the levels found in leaves, respectively, Ca (750.04), Mn (19.29), Cu (0.96) and Zn (3.01). Only the content of potassium was lower in the bark (1087.13 mg/100 g) compared to the leaves (1208.13 mg/100 g). Minerals with highest concentration were K, followed by Ca, for both samples. The bark showed 10.22 g/100 g of soluble fiber and 44.09 g/100 g of insoluble, values with significant differences with the values found in leaves, 7.18 and 32.62, respectively. These results show high potential of bark as a source of minerals and fiber, so far assigned only for leaves of *erva-mate*. Thus, these residues (bark) can be exploited and used in product development, and will also help minimize wastes generated in the field.

ANEXO C

Parte do capítulo 2 apresentado na forma de resumo no III Congresso Internacional de Ciência y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina, abril de 2009.

Chemical composition of yerba mate residues (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) at different time of harvesting

Negrão AN, Pagliosa CM, Tramonte KC, Zanotta L, Mattioni B, Amante ER, Amboni R DMC

Dep. Química e Tec. de Alimentos, Centro Cs. Agrárias, Univ.Fed. Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
nauanegrão@gmail.com

The *yerba mate* (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) is a native tree from South America, traditionally used as a tonic and stimulant drink. Its consumption is mainly as "mate tea", "chimarrão" or "tererê" generally made from the leaves and, in a less proportion, from sticks in about 10 mm of diameter. In the health and food science technology researcher area, yerba mate leaves are the major subject of interesting whereas others parts of the plant has been little explored. During harvest time, yerba mate sticks with larger diameter than 10 mm usually are wasted out, in which corresponds approximately 22% of the total material. Researchers groups have shown that food industries residues could be a great source of beneficial compounds in the human nutrition with technological potential, instead of being an economic and environmental problem. Thus, the main purpose of this work was to evaluate and compare the total content of ash, protein, lipid, carbohydrate and dietary fiber from the bark of the sticks discarded in the selection of raw material for the improvement of the yerba mate, in the same season (winter) but in different years (2007 and 2008), harvested in the region of Catanduvas-SC. The obtained results for protein and carbohydrate content in g/100 g from barks in the year 2007 were significantly different ($P < 0.05$) of the barks in the year 2008. The results obtained in 2007 to the lipids content, total fiber and total ash, showed no significant differences ($P > 0.05$) compared to 2008 results. The chemical differences found between the two groups suggest a possible influence of environmental variations on the metabolism of the plant. These results motivate future studies to assess the annual profile of these compounds on the bark of *yerba mate*, thereby allowing the use of waste for the development of new products with higher nutritional quality.

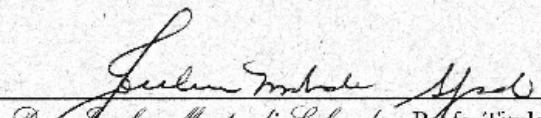
ANEXO D

Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no I Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais – SBAF, São Paulo – SP, junho de 2008.



Certificado

*Certificamos que Cristiane Manfè Pagliosa participou como apresentadora do trabalho intitulado "Capacidade Antioxidante do Extrato Aquoso da Folha e Subproduto da Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)" e demais autores: Vieira, M. A., Podestà, R., Framonte, H. C., Amante, E. R. e Amboni, R. D. M. C., no I Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais promovido pela Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais nos dias 04 e 05 de junho de 2008 no Expo Center Norte, São Paulo - SP.*


Dr. Jocelene Mastrodidi Salgado – Profa. Titular ESALQ/USP
Presidente da Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais - SBAF

São Paulo, Junho de 2008.

CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO AQUOSO DA FOLHA E SUBPRODUTO DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)

Cristiane Maufé Pagliosa*, Manoela Alano Vieira*, Rossana Podestá*, Karina Cardoso Tramonte*, Edna Regina Amante*, Renata Dias de Mello Castanho Amboni*

* Laboratório de Frutas e Hortaliças, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Rodovia Admar Gonzaga n.1346, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, Cep: 88034-001. e-mail: mcristiane@gmail.com

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) é uma planta encontrada no Brasil, Paraguai e Argentina, países considerados como os únicos produtores mundiais, onde ocupa relevante importância sócio-econômica. Produtos a base de erva-mate tem conquistado novos consumidores a nível nacional e mundial, devido, principalmente, as suas atribuições benéficas à saúde. Entre estas atribuições, sua atividade antioxidante pode contribuir na proteção contra processos oxidativos no organismo humano, sendo os compostos fenólicos considerados um dos constituintes químicos responsáveis por este efeito. Os objetivos do estudo foram avaliar e comparar o teor de polifenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu e capacidade antioxidante pelo método DPPH do extrato aquoso de folha e subproduto (casca) gerado durante a seleção da matéria-prima para o beneficiamento da erva-mate. A folha é a parte da planta priorizada no processamento e alvo de muitos estudos, enquanto a casca não tem sido explorada. O teor de polifenóis totais da casca foi de $12,53 \pm 0,60$ mg/g, concentração superior ao da folha, $7,01 \pm 0,25$ mg/g. Entretanto, a capacidade antioxidante em equivalente de Trolox (TEAC) do extrato aquoso da casca, $283,30 \pm 3,25$ μ Mol/g e da folha, $249,22 \pm 2,44$ μ Mol/g não apresentaram diferença significativa. A amostra com o maior teor de polifenóis totais não foi a que apresentou a capacidade antioxidante mais elevada, devido, provavelmente, a existência de outros compostos na folha, que também contribuem para a sua atividade antioxidante. De acordo com os resultados, este subproduto pode viabilizar futuras aplicações e desenvolvimento de produtos que agregue benefícios à

saúde dos consumidores, além de minimizar as perdas durante o beneficiamento da erva-mate.

Órgãos financiadores: Finep/Sebrae, Laboratório de Frutas e Hortaliças, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, CNPq.

ANEXO E

Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no 1º Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud, Montevideo, Uruguai, outubro de 2008.

PRIMER SIMPOSIO SOBRE YERBA MATE Y SALUD

17 y 18 de Octubre
MONTEVIDEO - URUGUAY

Montevideo, 18 de Octubre de 2008

Comité Organizador:

*Nelson Bracesco
Lourdes Blanc
Carmen Candreva
Mercedes Dell
Magela Cladera
Victoria Brando
Sandra Mai
Eduardo Henderson
Eduardo Dellacassa
Victoria Marquez
Javier Rica*

Se deja constancia que el trabajo **ANÁLISE DE METILXANTINAS DE FOLHA E SUBPRODUTO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**. CRISTIANE M. PAGLIOSA, MANOELA A. VIEIRA, RAFAEL A. DA SILVA, AUREANNA NEGRÃO, MARIA B. D. R. VELEIRINHO, JOÃO A. PROVESI, MARCELO MARASCHIM, EDNA R. AMANTE E RENATA D. M. C. AMBONI fue presentado en forma de Poster en el Primer Simposio Internacional sobre Yerba Mate y Salud.

Comité Científico:

URUGUAY

*Elia Nunes
Patrick Moyna
Horacio Heinzen
Eduardo Migliaro*

USA

*Alejandro Gugliucci
Teresita Menini*

ARGENTINA

Rossana Filip

BRASIL

*Edna Amante
Deborah Bastos
Edson Luiz da Silva
Grace Gossman*



Prof. Alejandro Gugliucci



Prof. Adj. Nelson Bracesco

ANÁLISE DE METILXANTINAS DE FOLHA E SUBPRODUTO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

CRISTIANE M. PAGLIOSA, MANOELA A. VIEIRA, RAFAEL A. DA SILVA, AUREANNA NEGRÃO, MARIA B. D. R. VELEIRINHO, JOÃO A. PROVESI, MARCELO MARASCHIM, EDNA R. AMANTE E RENATA D. M. C. AMBONI

Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Rodovia Admar Gonzaga 1.346, 88034-001 Florianópolis, SC, Brasil

Os índios da América do Sul empiricamente mascavam a folha da *Ilex paraguariensis* ou a preparavam na forma de infusão e atribuíam ao seu consumo um efeito estimulante, com a diminuição da sensação de fadiga. Posteriormente, estudos científicos comprovaram sua ação estimulante sobre o sistema nervoso central devido à presença das metilxantinas. O consumo da erva-mate se destaca na forma de bebidas como chimarrão, chá mate e tererê. As folhas são a base para o desenvolvimento destas bebidas, sendo que durante a colheita da matéria-prima, ocorre o descarte de outras partes da planta, como os ramos de maior diâmetro e as cascas. Subprodutos pouco pesquisados e que podem apresentar compostos bioativos interessantes para a área de alimentos e de fármacos. Os objetivos deste trabalho foram determinar e comparar o teor de metilxantinas (cafeína, teobromina e teofilina) em cascas (subproduto) e folhas de erva-mate. As amostras foram coletadas de árvores com 20 anos de idade de erval adensado em sub-bosque de floresta de araucárias. A metodologia envolveu extração das metilxantinas com clorofórmio: isopropanol (3:1, v/v) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV-vis). As cascas apresentaram menor concentração de cafeína (0,61%) do que a folha (0,82%); o teor de teobromina não diferiu significativamente entre casca (0,30%) e folha (0,56%) e o teor de teofilina foi superior para a casca (0,13%) em relação à folha (0,09%). Esses resultados mostram a relevância em explorar este subproduto e instigam um maior conhecimento das suas características químicas, contribuindo para a inovação do setor ervateiro, bem como minimização de resíduos.

ACKNOWLEDGMENT: CNPq, FINEP/SEBRAE pelo suporte financeiro e Anselmo Zanelatto e Jozeane Caldartt pelo apoio na coleta das amostras no município de Catanduvas, Santa Catarina, Brasil.

ANEXO F

Parte do capítulo 3 apresentado na forma de resumo no COLACRO XII Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas – Instituto Internacional de Cromatografia, Florianópolis – SC, outubro de 2008.



Carta de Aceitação

O COLACRO atesta o aceite do resumo intitulado **ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS NA CASCA E FOLHA DA *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (ERVA-MATE) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA** para apresentação na Sessão de Pôsteres do evento, tendo **Cristiane Manfe Pagliosa** como autor.

ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS NA CASCA E FOLHA DA *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (ERVA-MATE) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Cristiane Manfé Pagliosa, Manoela Alano Vieira, Marcelo Maraschin, Rossana Podestá, Edna Regina Amante, Renata Dias de Mello Castanho Amboni

A identificação de compostos fenólicos em extratos vegetais é de grande relevância, porque muitos dos benefícios à saúde humana de produtos a base de plantas estão associados à presença destes compostos. A *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (erva-mate ou yerba-mate) é uma planta proveniente do sul da América do Sul, amplamente consumida na forma de infusões de suas folhas e ramos de diâmetro inferior a 10 mm. Muitos dos efeitos potencialmente benéficos ao organismo humano referentes a esta espécie são atribuídos ao elevado teor de derivados do ácido cafeoilquínico e outros compostos fenólicos. Como exemplo, contribuem para reduzir a oxidação no plasma humano da lipoproteína LDL, associada ao desenvolvimento de doenças degenerativas como a aterosclerose e previnem complicações vasculares decorrentes de diabetes. No entanto, estudos sobre a composição química da *Ilex paraguariensis* estão focados para a folha *in natura* ou, na maioria das vezes, já processada, não existindo a exploração de outras partes da planta, como a casca. A casca é um subproduto da indústria de erva-mate, proveniente dos ramos descartados na fase inicial do beneficiamento. O objetivo desse trabalho foi determinar por CLAE-UV o teor de compostos fenólicos presentes na casca e folha *in natura* da *Ilex paraguariensis*. Os compostos fenólicos foram extraídos com solução hidrometanólica e analisadas em cromatógrafo líquido equipado com coluna de fase reversa C₁₈ e detector UV visível. Curvas de calibração com cada padrão de composto fenólico foram construídas para a quantificação. Os principais compostos fenólicos presentes na casca foram os ácidos clorogênico, gálico, protocatecuico, caféico e ferúlico. Um perfil similar foi detectado nas amostras de folha, exceto para o ácido ferúlico. Sendo que o conteúdo destes compostos nas amostras de cascas mostrou-se superior ($p < 0,05$) ao observado no tecido foliar. Estes resultados são bons indicativos de que a casca da *Ilex paraguariensis* é fonte potencial de compostos bioativos, caracterizando-se como uma biomassa de uso promissor às indústrias alimentícias e de fármaco.

Agradecimentos: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), FINEP/SEBRAE pelo suporte financeiro, Anselmo Zanelatto e Jozeane Caldartt por contribuírem na seleção das amostras de erva-mate na região ervateira.